AMORPHE ZIRKON-KUPFER-LEGIERUNGEN

Stabilität und Kristallisation erstarrter Schmelzen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieurs

der

Abteilung für Elektrotechnik

an der Ruhr-Universität Bochum

von

URSULA GORRES

Moers

Bochum 1983

UCSF
LIBRARY

AMORPHE ZIRKON-KUPFER-LEGIERUNGEN

Stabilität und Kristallisation erstarrter Schmelzen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieurs

der

Abteilung für Elektrotechnik

an der Ruhr-Universität Bochum

von

URSULA GORRES

Moers

Bochum 1983

Dissertation eingereicht am 13. 7. 1983

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 10. 1983

Referent: Professor Dr. E. Kneller

Korreferent: Professor Dr. U. Köster

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Problemstellung

1.1 Der amorphe Zustand 1
1.2 Metallische Gläser 1
1.3 Ziel der Arbeit 3

2. Zusammenfassung 4

3. Das System Zirkon-Kupfer; bisheriger Kenntnisstand

3.1 Die Randphasen 6
3.2 Die intermetallischen Verbindungen 8
3.3 Die Eutektika 10
3.4 Die Kristallstrukturdaten 10

4. Experimentelles

4.1 Probenherstellung
4.1.1 Herstellungsverfahren 13
4.1.2 Überprüfung der Amorphizität 16
4.1.3 Chemische Analyse 16
4.2 Untersuchungsmethoden
4.2.1 Differentialthermoanalyse 17
4.2.2 Leitfähigkeitsmessungen 21
4.2.3 Temperatur-dynamische Röntgenbeugungs-untersuchungen ("DTXD") 23
4.2.4 Rechnerische Auswertung 26

Seite

5. Ergebnisse

5.1 Allgemeines 27
5.2 Ergebnisse der Temperatur-dynamischen Röntgenbeugungsuntersuchungen
5.2.1 Allgemeines 28
5.2.2 Die Kristallisation von Zr_2Cu und der Legierungen auf der Zirkon-reichen Seite 31
5.2.3 Die Kristallisation der Legierungen zwischen Zr_2Cu und Zr_7Cu_{10} 36
5.2.4 Die Kristallisation der Legierungen auf der Kupfer-reichen Seite von Zr_7Cu_{10} 42
5.3 Die Kristallisationstemperaturen 47
5.4 Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes 50
5.5 Korrektur des Phasendiagramms 53

6. Diskussion der Ergebnisse 56

Literaturverzeichnis 58

1. Problemstellung

1. 1 Der amorphe Zustand

Der amorphe Zustand ist ein metastabiler, ein Nicht-Gleichgewichtszustand eines Festkörpers, in dem keine Fernordnung vorhanden ist, die im kristallinen Bereich in der Periodizität der atomaren Anordnung zum Ausdruck kommt.

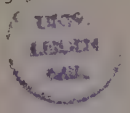
Die strukturelle, flüssigkeitsähnlich eingefrorene Unordnung tritt z. B. in Beugungsdiagrammen in Erscheinung: Als Funktion des Ablenkwinkels zeigen sich kontinuierliche Intensitätsschwankungen und keine scharfen Linien, wie sie für Fernordnung charakteristisch sind.

Die bei Beugungsuntersuchungen gemessene Intensitätsverteilung ergibt sich aus der Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung und läßt so Rückschlüsse auf die atomare Anordnung im untersuchten Werkstoff zu: Aus einem Linienspektrum kann auf eine periodische Anordnung der Streuzentren geschlossen werden. Insbesondere ist die radiale Verteilungsfunktion g(r) für alle Gitterpunkte identisch. Bei fehlender Fernordnung befindet sich jedes Aufatom in einer anderen Umgebung; die Intensitätsverteilung informiert nur noch über eine über alle Atome gemittelte räumliche Verteilungsfunktion.

1. 2 Metallische Gläser

Die Bezeichnung "Glas" wurde ursprünglich für amorphe Werkstoffe aus Oxidschmelzen verwendet. Seitdem es erstmals gelang[1], Metallschmelzen nicht-kristallin erstarren zu lassen, wurde der Begriff "Metallische Gläser" ein Synomym für "amorphe Metalle".

Im Gegensatz zu der Herstellung der Silikat- und Boratgläser verlangt die Herstellung amorpher Metalle wegen des andersartigen Charakters der chemischen Bindung um Größenordnungen



höhere Abkühlgeschwindigkeiten. Diese erreicht man z. B., indem die Schmelze auf eine rotierende Kupferscheibe gespritzt wird, oder indem ein Schmelztropfen zwischen zwei gegeneinanderschlagenden Metallplatten abgeschreckt wird.

Die technische Anwendbarkeit eines metallischen Glases wird eingeschränkt - neben der durch die Herstellungsverfahren bedingten Geometrie - durch die Kinetik des Übergangs aus seinem metastabilen Zustand in einen kristallinen Gleichgewichtszustand. Ein Maß für die Stabilität des metallischen Glases und damit eine wichtige Größe zur Charakterisierung des Glases als Werkstoff ist die Temperatur T_K, bei der es aus dem amorphen in den stabileren kristallinen Zustand übergeht.

Die bei T_K kristallisierende Phase ist in vielen Fällen bei T_K nicht im Gleichgewicht. Es stellt sich die Frage, ob die zuerst aus dem amorphen Zustand kristallisierende Phase durch thermodynamische Eigenschaften des Systems bestimmt wird, insbesondere, ob sie aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm ableitbar ist.

Es bestehen somit zwei prinzipielle Fragen zu dem Kristallisationsverhalten amorpher Legierungen:

1. Wodurch ist die aus dem amorphen Zustand zuerst kristallisierende Phase bestimmt?

2. Wodurch ist die Kristallisationstemperatur T_K bestimmt, bei der diese Phase erscheint?

Nach Khan, Kneller und Sostarich[2] ergeben sich die Antworten auf beide Fragen aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm nach folgenden Regeln:

1. Die Phase der ersten Kristallisation bei T_K ist immer die primär kristallisierende Phase des Gleichgewichtsphasendiagramms; bei der eutektischen Konzentration kristallisieren beide Primärphasen gleichzeitig.

2. Die relative Höhe von T_K ist umso größer, je niedriger die Liquidus-Temperatur und je kleiner der Abstand zwischen Liquidus- und Solidus-Temperatur ist.

Diese Regeln sind bisher nur für das Metall-Metalloid-System Eisen-Bor überprüft und bestätigt worden[2].

1. 3 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Gültigkeit der oben genannten Regeln in einem Metall-Metall-System zu prüfen.

Das zu untersuchende System soll zwei Voraussetzungen erfüllen:

1. Amorphe Legierungen sollen sich in einem breiten Konzentrationsbereich herstellen lassen.

2. In diesem Bereich sollen verschiedene intermetallische Verbindungen existieren.

Buschow[3] und Altounian et al [4] haben berichtet, daß amorphe Legierungen Zr_xCu_{100-x} im Konzentrationsbereich $30 \leq x \leq 75$ hergestellt werden können. Nach Hansen[5] existieren in diesem Bereich sechs intermetallische Phasen (Abb. 1). Das System Zirkon-Kupfer erscheint deshalb besonders geeignet.

Um Aussagen über die Reihenfolge der auftretenden Phasen zu machen, braucht man eine dynamische Untersuchungsmethode, die eine eindeutige Identifizierung der Phasen gestattet, z. B. durch ihre Kristallstruktur. Die Temperatur-dynamische Röntgenbeugung mit Hilfe einer Guinier-Lenné-Kamera bietet dazu die Möglichkeit.

2. Zusammenfassung

Hergestellt wurden aus der Schmelze abgeschreckte Zr_xCu_{100-x}-Legierungen im Konzentrationsbereich $30 \leq x \leq 74$. Es war zu prüfen, ob das Kristallisationsverhalten mit dem Gleichgewichtsphasendiagramm korreliert werden kann.

Hierzu wurde das Phasendiagramm zunächst mit Differentialthermoanalyse einer ausgewählten Reihe von Legierungen überprüft und entsprechend den Ergebnissen korrigiert, insbesondere:

1. Die Phase ZrCu entsteht peritektisch und zerfällt unterhalb etwa 710 °C = 983 K eutektoid in Zr_2Cu und Zr_7Cu_{10}.

2. Die Phase Zr_3Cu_8 zerfällt unterhalb etwa 615 °C = 888 K eutektoid in Zr_7Cu_{10} und $Zr_{14}Cu_{51}$.

3. Eine Phase der ungefähren Zusammensetzung Zr_3Cu_5 existiert im Temperaturbereich von etwa 912 °C = 1185 K bis etwa 978 °C = 1251 K, und eine Phase der ungefähren Zusammensetzung $ZrCu_2$ existiert im Temperaturbereich von etwa 903 °C = 1176 K bis etwa 940 °C = 1213 K.

Die Struktur von ZrCu wurde geklärt und der Gittertyp von Zr_3Cu_5 bestimmt. Anzeichen sprechen dafür, daß sich die Strukturen aller intermetallischen Verbindungen des Systems aus der CsCl-Struktur von ZrCu ableiten lassen.

Die bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit in den amorphen Legierungen auftretenden Strukturen wurden mit Temperaturdynamischer Röntgenbeugung erstmals in diesem System kontinuierlich als Funktion der Temperatur registriert.

Es wurde gefunden, daß sich das Kristallisationsverhalten im gesamten untersuchten Bereich durch die erste von Khan, Kneller und Sostarich[2] aufgestellte Regel beschreiben läßt: Die Phase, die sich bei einer bestimmten Konzentration im Liquidus-Solidus-Bereich des Gleichgewichtsphasendiagramms bildet, ist auch das erste Kristallisationsprodukt bei der Kristallisation einer aus der Schmelze abgeschreckten amorphen Legierung mit dieser Konzentration.

Der genaue Verlauf der Kristallisationstemperatur T_K wird neben der Regel, daß T_K umso kleiner ist, je höher die Liquidus-Temperatur und je größer der Liquidus-Solidus-Bereich ist, entscheidend von konzentrationsabhängigen Eigenschaften, insbesondere dem Diffusionsverhalten, mitbestimmt. So erklärt es sich z.B., daß $Zr_{35}Cu_{65}$ die höchste Liquidus-Temperatur, aber auch die höchste Kristallisationstemperatur hat.

3. Das System Zirkon-Kupfer; bisheriger Kenntnisstand

Da seit der umfassenden Arbeit von Lundin et al[6], auf die sich das Standardwerk von Hansen und Anderko[5] stützt, weitere Untersuchungsergebnisse aus Teilgebieten des Zirkon-Kupfer Systems bekannt geworden sind, wird in diesem Kapitel das System Zirkon-Kupfer vorgestellt, wie es zu Beginn der Arbeit in der Literatur vorlag (Abb. 1).

3.1 Die Randphasen

3.1.1 Kupfer

Kupfer schmilzt bei 1356 K. Es kristallisiert kubisch im Al-Typ.

3.1.2 Zirkon

Zirkon schmilzt bei 2125 K. Es existieren drei Modifikationen: Hexagonales α-Zirkon[7] ist bei Raumtemperatur stabil und wandelt sich bei ca. 1095 K in die kubische β-Phase[8,9] um.

Ferner existiert eine hexagonale Hochdruckmodifikation ω[26,27], die nach ihrem Entstehen aus der α-Phase - wahrscheinlich über eine β-Zwischenform[10,11] - auch bei Normalbedingungen erhalten bleibt. Diese Phase wurde auch beim schnellen Abkühlen von Zirkon-Kupfer Legierungen mit einem Kupferanteil von bis zu 3,4 at % gefunden[12,13].

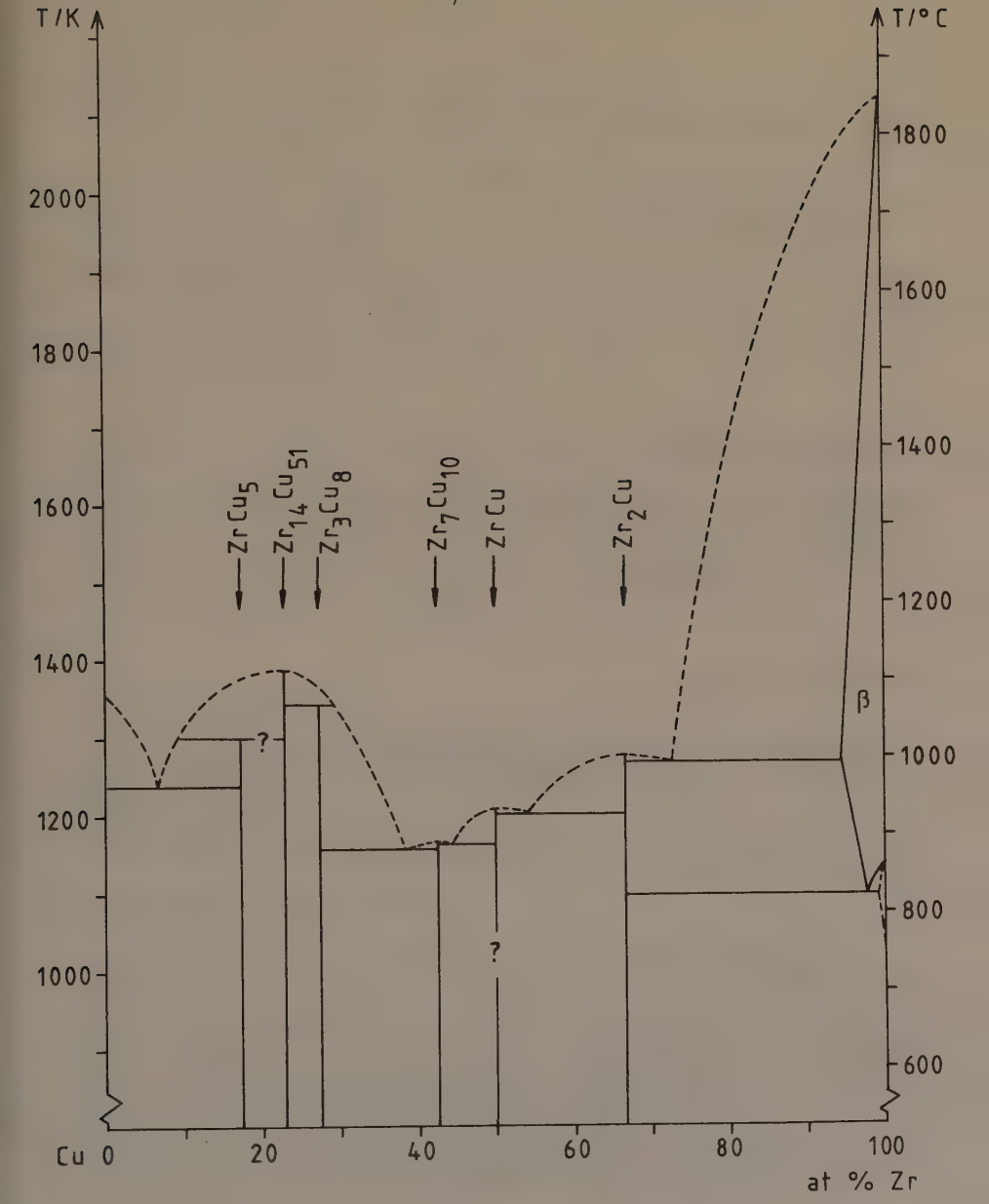


Abb. 1: Das Gleichgewichtsphasendiagramm Zirkon-Kupfer
(Erläuterungen im Text)

3.2 Die intermetallischen Verbindungen

3.2.1 Zr_3Cu ($Zr_{75}Cu_{25}$)

Karlsson[14] gibt die Strukturdaten zu einer von ihm gefundenen tetragonalen Phase dieser Zusammensetzung an. Keine der späteren Arbeiten konnte jedoch die Existenz dieser Phase bestätigen.

3.2.2 Zr_2Cu ($Zr_{33,3}Cu_{66,7}$)

Der Schmelzpunkt dieser hochschmelzenden Phase liegt bei 1280 K[6]. Sie kristallisiert tetragonal im $MoSi_2$-Typ[15,16]. Die von Lundin et al[6] vorgeschlagene Struktur ist inkorrekt.

3.2.3 ZrCu ($Zr_{50}Cu_{50}$)

In der Literatur werden widersprüchliche Angaben über Existenz und Struktur dieser Phase gemacht[6,15,17,18,39,42]. Nach Carvalho und Harris[42] hat ZrCu die CsCl-Struktur. Diese Angabe ist bisher nicht bestätigt worden. Die Schmelztemperatur liegt nach Lundin et al[6] bei 1208 K.

3.2.4 Zr_2Cu_3 ($Zr_{40}Cu_{60}$)

Die Existenz dieser Phase gilt als sicher[6,17,18]. Lundin et al geben den Schmelzpunkt dieser hochschmelzenden Phase mit 1168 K an. Nach Klärung der orthorhombischen Struktur von Zr_7Ni_{10}[19] wurde gezeigt, daß die Strukturen von Zr_7Ni_{10} und Zr_7Cu_{10} ($Zr_{41,2}Cu_{58,8}$) isomorph sind[20,21].

3.2.5 Zr_2Cu_5 ($Zr_{28,6}Cu_{71,4}$)

Nach Lundin et al[6] hat diese Phase, die sich peritektisch bei 1343 K bildet, möglicherweise einen höheren Kupferanteil. Bsenko[22] gibt für Zr_8Cu_3 ($Zr_{27,3}Cu_{72,7}$) eine orthorhombische Struktur vom Zr_3Hf_8-Typ an.

3.2.6 $ZrCu_3$ ($Zr_{25}Cu_{75}$)

Allibone und Sykes[23], Raub und Engel[24], Hillmann und Hofmann[17] und Petrescu[18] bezeichnen die hochschmelzende Phase, deren Schmelztemperatur von Lundin et al[6] mit 1380 K angegeben werden, als $ZrCu_3$. Lundin et al[6] findet die Phase bei 78,2 at % Cu, während Perry und Hugi[25] ausdrücklich die Existenz einer Phase der Zusammensetzung $Zr_{25}Cu_{75}$ verneinen.

3.2.7 $ZrCu_4$ ($Zr_{20}Cu_{80}$)

Über eine Phase dieser Zusammensetzung berichten verschiedene Autoren[17,18,25].

3.2.8 $Zr_{14}Cu_{51}$ ($Zr_{21,5}Cu_{78,5}$)

Röntgenstrukturuntersuchungen von Gabathuler et al[26] klärten die Struktur einer Phase der Zusammensetzung $Zr_{14}Cu_{51}$ ($Zr_{21,5}Cu_{78,5}$). Diese Phase liegt im Konzentrationsbereich zwischen $ZrCu_3$ und $ZrCu_4$. Da es sich nach den Angaben der Autoren um die in diesem Bereich existierende hochschmelzende Phase handeln soll, wurde sie anstelle der umstrittenen Phasen $ZrCu_3$ und $ZrCu_4$ in das Diagramm in Abb. 1 eingetragen. Möglicherweise existieren also im Konzentrationsbereich $20 \leqq x \leqq 25$ Phasen, die nicht in Abb. 1 enthalten sind.

3.2.9 $ZrCu_5$ ($Zr_{16,7}Cu_{83,3}$)

Angaben über die Existenz dieser sich peritektisch bildenden Phase machen Hillmann und Hofmann[17], Perry und Hugi[25] und Petrescu[18]. Die peritektische Temperatur ist nicht bekannt, Röntgenstrukturdaten liegen nicht vor.

3.3 Die Eutektika

Die Angaben über die Lage des kupferreichsten Eutektikums schwanken zwischen 6,5 at %[6] und 10 at %[24], die eutektische Temperatur beträgt 1238 K[6].

Nach Lundin et al bildet Zr_2Cu_3 (bzw. Zr_7Cu_{10}) ein Eutektikum mit der kupferreicheren Nachbarphase bei 38,2 at % Zr und 1160 K und bei 44 at % Zr und 1163 K mit ZrCu.

Das Eutektikum zwischen Zr_2Cu und ZrCu liegt bei 54 at % Zr und 1200 K, und das zwischen Zr und Zr_2Cu bei 72,4 at % und 1268 K[6].

3.4 Die Kristallstrukturdaten

Die bekannten Kristallstrukturdaten im Zirkon-Kupfer-System sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Strukturen im Zirkon-Kupfer System

A) Die Strukturen der Randphasen

	Gitter	Gitter-konstanten / 10^{-10}m	Typ	Atome pro Einheits-zelle	Raum-gruppe	Literatur
Cu	fcc	a = 3,6147	A1	4 Cu	Fm3m	Pearson[7]
α-Zr	hexagonal	a = 3,2321 c = 5,1477	A3	2 Zr	$P6_3/mmc$	Pearson[7]
β-Zr	bcc	a = 3,6090	A2	2 Zr	Im3m	Burgers[8] Skinner[9]
ω-Zr	hexagonal	a = 5,039 c = 3,136		3 Zr	P6/mmm	Olinger[26]

Tabelle 1: Strukturen im Zirkon-Kupfer System

B) Die Strukturen der intermetallischen Verbindungen

	Gitter	Gitterkonstanten / 10^{-10}m	Typ	Atome pro Einheitszelle	Raumgruppe	Literatur
Zr_3Cu (?)	tetragonal	a = 4,541 c = 3,719		3 Zr 1 Cu	P4/mmm	Karlsson[14]
Zr_2Cu	bc tetragonal	a = 3,2004 c =11,1832	$MoSi_2$	4 Zr 2 Cu	I4/mmm	Augustson[15]
ZrCu (?)	kubisch	a = 3,262	CsCl	1 Zr 1 Cu	Pm3m	Carvalho et al[42]
Zr_7Cu_{10}	orthorhombisch	a = 9,3466 b = 9,3163 c =12,6729	Zr_7Ni_{10}	28 Zr 40 Cu	Aba2	Bsenko[20]
Zr_3Cu_8	orthorhombisch	a = 7,8693 b = 8,1547 c = 9,9848	Hf_3Cu_8	12 Zr 32 Cu	Pnma	Bsemko[22]
$Zr_{14}Cu_{51}$	hexagonal	a =11,250 c = 8,275	$GdAg_{3,6}$	14 Zr 51 Cu	P6/m	Gabathuler et al[26]

4. Experimentelles

4.1 Probenherstellung

4.1.1 Herstellungsverfahren

Die zu legierenden Metalle lagen in Blockform vor. Das Kupfer hatte eine metallische Reinheit von 99,99 %, das von der Firma Ventron bezogenen Zirkon eine von 99,95 %.

Entsprechend der gewünschten Zusammensetzung wurden jeweils ca. 8 g Probensubstanz eingewogen und zweimal im Lichtbogenofen unter nachgereinigtem Argon aufgeschmolzen. Eine eventuell anhaftende äußere Oxidschicht wurde durch Abfeilen entfernt. Die entstandene Pille wurde unter Vakuum eingequarzt und nochmals aufgeschmolzen, um eine hohe Homogenität zu erreichen. Nach dem Abschrecken in Wasser verblieben die Legierungen zunächst in der Quarzampulle.

Zur weiteren Verarbeitung wurden die Legierungen erneut gereinigt und zerkleinert. Die Cu-reichen Proben ($x < 40$) waren sehr spröde und ließen sich leicht zerschlagen, während die Proben im mittleren Konzentrationsbereich zäh waren und zersägt werden mußten.

Probenmengen von ca. 2 g wurden im Feld einer HF-Spule aufgeschmolzen und durch Düsen von 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser mit He-Überdruck auf eine rotierende Kupferscheibe gespritzt. Durch die hohen Kühlraten bei diesem sogenannten "Schmelzspinn"-Verfahren wird eine topologische Unordnung im Material eingefroren. Für die dünnflüssigen Cu-reichen Schmelzen wurden die Düsen mit kleinem Durchmesser benutzt; für die relativ zähflüssigen Zr-reichen Schmelzen die größeren Düsen. Der Durchmesser der Kupferscheibe betrug 14,8 cm; bei einer Drehzahl von 4000 min^{-1} ergibt sich eine Umfangsgeschwindigkeit von 31 m s^{-1}.

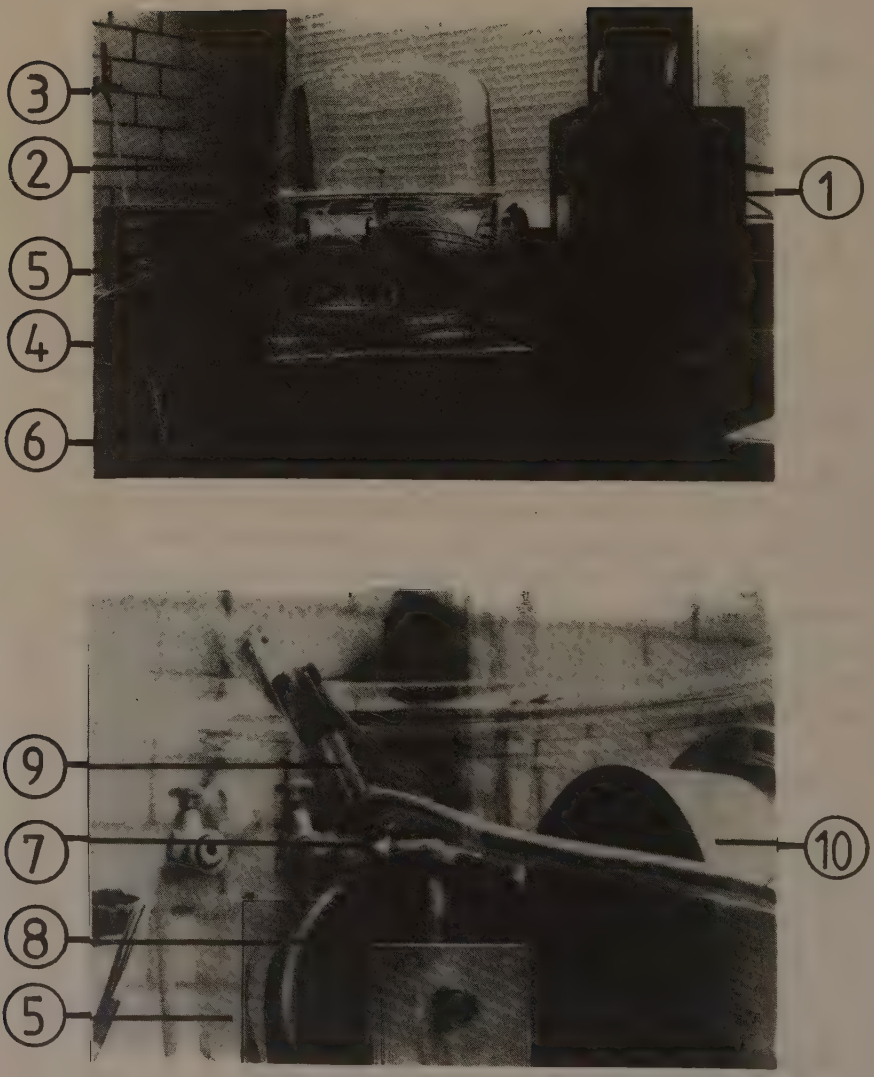


Abb.2: Spritzanlage zur Probenherstellung
Die Zahlen bedeuten: 1: Außenschwingkreis des HF-Generators, 2: Plexiglasglocke,3: Schutzgaszuleitung, 4: Drehzahlregelung für den Kupferscheibenantrieb, 5: Motor (abgedeckt), 6: Vakuumpumpe, 7: Induktionsspule, 8: Kupferscheibe, 9: Quarzröhrchen, 10: Schutzblech zum Auffangen der Bänder.

Die Schmelze erstarrte während maximal 1/10 Scheibenumdrehung und löste sich als Band vom Rad, so daß die Kühlrate in der Größenordnung von $5 \cdot 10^5$ K s^{-1} lag.

Abbildung 2 zeigt die verwendete Apparatur. Die eigentliche Spritzanlage (Antriebsmotor für die Scheibe, Kupferscheibe, Quarzröhrchen, Induktionsspule) befand sich in einer Plexiglasglocke, einer sogenannten "Glovebox", so daß der Spritzvorgang in kontrollierter Atmosphäre stattfinden konnte: Nach dreimaligem Spülen mit He-Gas wurde die Glasglocke mit Helium bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^4$ Pa gefüllt.

Die entstandenen Bänder hatten eine Breite von 1 bis 3 mm und eine Dicke zwischen 15 und 70 µm. Die geometrischen Abmessungen waren u. a. abhängig von der Größe der Düse und der Umdrehungsgeschwindigkeit. Je kleiner die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rades war, um so dicker wurde das Band, wie in Abb. 3 am Beispiel von $Zr_{50}Cu_{50}$ gezeigt wird. Die Wahl dieser Parameter wiederum hing von der Zusammensetzung ab; in den Randgebieten des untersuchten Bereichs waren höhere Drehzahlen (über 4500 min^{-1}) erforderlich als in der Mitte, um das gewünschte Band amorph herzustellen.

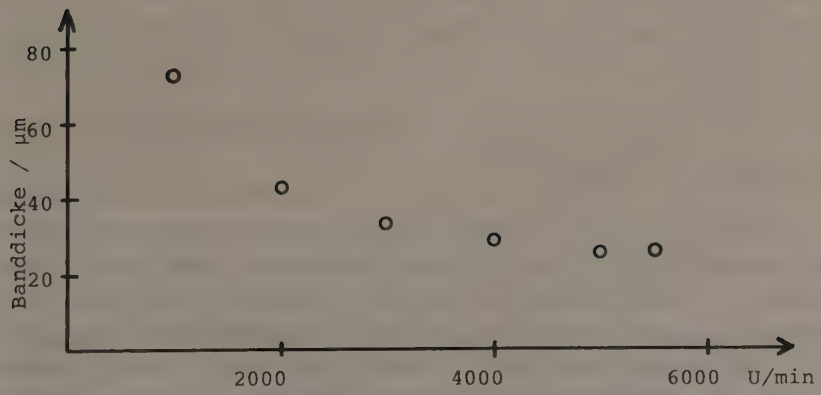


Abb. 3: Mittlere Banddicke als Funktion der Umdrehungszahl für die Legierung $Zr_{50}Cu_{50}$

4.1.2 Überprüfung der Amorphizität

Die Amorphizität der Bänder wurde durch eine Röntgenaufnahme in einer Guinier-Kamera mit Co-K_α-Strahlung überprüft. Zeigten sich nach einer Belichtungszeit von 2,5 h keine scharfen Linien auf dem Film, so galt die Probe als amorph. Ein Beispiel für eine hiernach amorphe und eine nicht-amorphe Probe zeigt Abb. 4.

Abb. 4: a) amorphes, b) teilkristallines $Zr_{30}Cu_{70}$. Co-K_α-Strahlung, $\lambda = 1{,}79021 \cdot 10^{-10}$m, Belichtungszeit 2,5 h.

Tatsächlich wird durch diesen Test nur nachgewiesen, daß der mittlere Durchmesser D etwa vorhandener kohärenter Kristallbereiche eine bestimmte Größe nicht überschreitet, und zwar gilt $D = \frac{\lambda}{b \cdot \cos\vartheta}$; b ist die Halbwertsbreite der Röntgenlinie im Bogenmaß. Der einzige in der Aufnahme des amorphen Materials sichtbare Reflex hat die Halbwertsbreite $b \approx 0{,}026$. Mit $\lambda = 1{,}729 \cdot 10^{-10}$m und $\cos\vartheta \approx 1$ ist D also kleiner als $69 \cdot 10^{-10}$m.

4.1.3 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der Bänder wurde elektronenmikroskopisch und naßchemisch mit einer Genauigkeit von ±1 at % bestimmt. Die Notwendigkeit beider Untersuchungen ergab sich, da mit dem erstgenannten Verfahren nur ein kleiner Probenausschnitt untersucht werden kann, das letztere jedoch eine relativ große Probenmenge verlangt und so nur eine gemittelte Aussage macht.

Bei der sogenannten "EDAX", der "Energie-dispersiven Analyse von Röntgenstrahlen", werden Atome durch einen Elektronenstrahl zur Aussendung von Röntgenstrahlung angeregt, deren Energieverteilung für die Atomart charakteristisch ist. Da es sich hier um die Anregung der inneren Elektronenschalen handelt, geht die Umgebung des Atoms höchstens als Störung ein. Man erhält durch diese Methode also nur den Gesamtanteil des untersuchten Elements unabhängig von seiner Bindung. Aus diesem Grund kann keine quantitative Aussage über das Vorhandensein von Oxiden der betreffenden Elemente gemacht werden.

Naßchemisch wurde der Kupferanteil in Gewichtsprozent bestimmt; der Zirkonanteil wurde als Ergänzung auf 100 % berechnet. Der Nachweis beruht darauf, daß sich aus zweiwertigen Kupferionen und Kaliumjodid Kupferjodid und freies Jod bildet. Ersteres ist ein elfenbeinfarbiger Niederschlag, letzteres ist braun gefärbt. Titriert wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Zur besseren Sichtbarkeit des Farbumschlags wird Stärke zugegeben. Gelöst wurden etwa 80 bis 100 mg Probensubstanz in 5 ml HNO_3(1+1) + 10 Tropfen HF. Leider konnte auch mit diesem Verfahren ein eventuell vorhandener Oxidgehalt nicht festgestellt werden.

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse (DTA) wurde benutzt, um die Kristallisationstemperatur T_K der amorphen Proben und die Phasenumwandlungen im kristallinen System zu bestimmen.

Dabei werden die Probe und die Vergleichssubstanz mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt und ihre Temperaturdifferenz gemessen. Findet in der Probe eine Umwandlung statt, bei der Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, so hinkt die Probentemperatur der Temperatur der Vergleichssubstanz nach bzw.

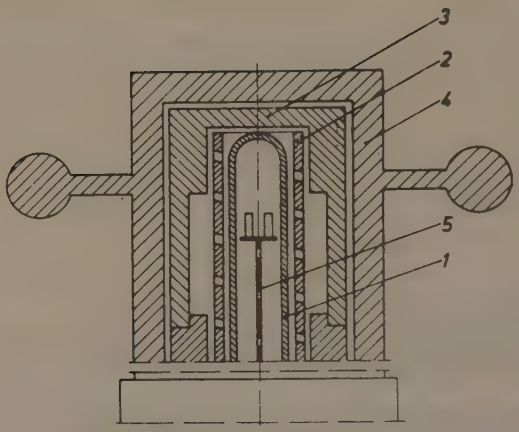


Abb. 5: Querschnitt durch den DTA-Ofen (Erläuterungen im Text)

eilt ihr voraus: Die Kurve der Temperaturdifferenz als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur zeigt bei der Umwandlungstemperatur eine Abweichung nach unten bzw. nach oben. Die Vergleichssubstanz ist meist eine Inertsubstanz, d.h. eine Verbindung, die im interessierenden Temperaturbereich keine Umwandlung aufweist. Ferner sollten ihre thermischen Eigenschaften denen der Probe ähneln.

Benutzt wurde eine Linseis DTA L 62. Abbildung 5 zeigt einen Querschnitt durch den Ofen, Abb. 6 die Probenhalterung und den prinzipiellen Versuchsaufbau.

Als Heizelement dient ein induktionsfreier SiC-Ofen (2). Er war von einer abnehmbaren Schutzhaube (4) und teilweise zu entfernender Isolationskeramik (3) umgeben. Dies ermöglichte ein schnelles Abkühlen des Ofens. Der eigentliche Probenhalter (5) befand sich unter einem vakuumdichten Al_2O_3-Innenschutzrohr (1). Am Ende eines Keramikröhrchens, durch das die Thermoelementdrähte geführt wurden, war eine kleine Keramikplatte aufgeklebt

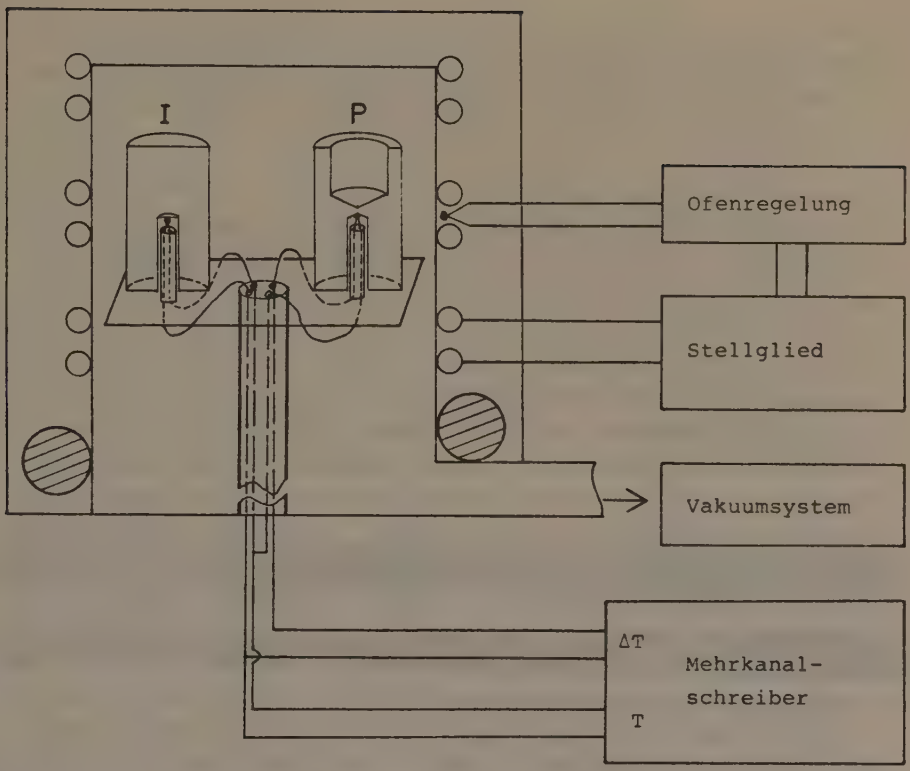


Abb. 6: Schematische Darstellung der DTA-Apparatur.
Die schraffierten Rohre stellen Kühlwasserleitungen dar.
An der Vergleichsstelle "I" wird der Querschnitt eines kommerziell erhältlichen Pt-Tiegels gezeigt, an der Probenstelle "P" der eines aus stabilisiertem ZrO_2 hergestellten Tiegels.

und auf diese zwei Zweiloch-Kapillaren, an deren Spitze sich die Thermoperlen befanden. Auf diese wurden die Probentiegelchen aufgesetzt.

Zur Registrierung wurde ein Mehrkanalschreiber benutzt; neben T(t) und ΔT(t) wurde auch p(t), der Druck im Probenraum, aufgezeichnet. Im Gegensatz zur Auftragung ΔT(T) kann so die Konstanz der Aufheizgeschwindigkeit überprüft werden.

Die Aufheizgeschwindigkeit für die Feststellung von T_K betrug 5 K min^{-1}; für Untersuchungen im kristallinen Bereich variierte sie zwischen 2 und 10 K min^{-1}. Wegen der Oxidationsneigung der Legierungen wurden die Messungen im Hochvakuum durchgeführt.

Im unteren Temperaturbereich wurden wegen ihrer guten Wärmeleitfähigkeit Platintiegel verwendet. Probleme ergaben sich bei höheren Temperaturen, insbesonders bei Schmelzpunktuntersuchungen: Die Platintiegel werden von der Schmelze gelöst. Kommerziell erhältliche Al_2O_3-Tiegel werden von der Schmelze reduziert. Bornitrid-Tiegel reagieren mit Zirkon. Quarz schied wegen seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit aus und weil geringste Mengen Zirkonoxid mit Quarz zu Zirkonat $ZrSiO_4$ reagieren und den Tiegel zerstören.

Daher wurden Tiegel aus stabilisiertem ZrO_2 hergestellt. Das bei Raumtemperatur stabile monokline ZrO_2 wandelt sich bei 1270 K in eine tetragonale Form um. Damit verbunden ist eine Volumenkontraktion um fast 10 %[29], die das reine Zirkonoxid als Tiegelmaterial ungeeignet erscheinen läßt. Durch geeignete Zusätze kann man die tetragonale und/oder eine kubische Modifikation bis Raumtemperatur stabilisieren und so die thermische Forminstabilität beseitigen. Das Fehlen der Umwandlung bei 1270 K ist auch deshalb so wichtig, da interessierende Umwandlungen im Zr-Cu-System gerade in diesem Bereich erwartet wurden.

Die mit CaO stabilisierten Tiegel erwiesen sich am beständigsten, sie zersetzten sich auch nach mehrmaligem Aufheizen nicht und konnten daher mehrfach verwendet werden, was nicht für die mit MgO stabilisierten Tiegel galt. Versuche mit YO_2 schlugen fehl, was wohl an der relativ geringen Brenntemperatur lag.

Die Tiegel wurden nach der folgenden Methode hergestellt: ZrO_2 und die 12 oder 16 Mol% CaO entsprechende Menge $CaCO_3$ wurden bei 1270 K im Ofen getrocknet und anschließend 2 h in der Planetenkugelmühle in Äthanol vermahlen. Je kleiner die dabei erreichte Körnung war, umso weniger porös waren die Tiegel. Der Alkohol wurde im Trockenschrank verdampft und das grauweiße Pulver mindestens 5 h bei 1670 K vorgebrannt. Dann wurde es gemörsert und trocken gepreßt. Die Preßlinge waren Zylinder von 6 mm Durchmesser und einer Länge von 8 bis 12 mm. Sie wurden zunächst auf 1000 K erhitzt und dann 2 h bei 1970 K gebrannt. Dabei schrumpften sie um ca. 8 %. In den Zylinder wurde ein Loch für das Thermoelement und eines für die Probenaufnahme gebohrt.

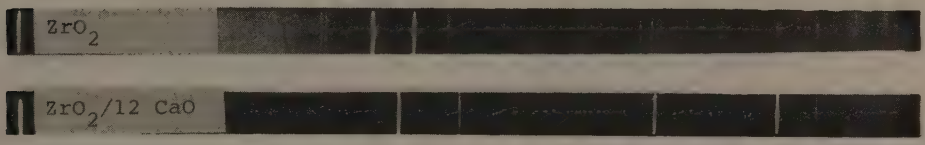


Abb. 7: Guinier-Aufnahmen von reinem ZrO_2 (oben, a = 5,174 Å, b = 5,266 Å, c = 5,308 Å, ß = 80,8°) und von ZrO_2, das mit 12 Mol% CaO stabilisiert wurde (unten, kubisch, a = 5,153 Å)

4.2.2 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen der Bänder wurden mit der in Abb. 8 schematisch dargestellten Anordnung durchgeführt. Der Probenhalter aus Stenan befand sich in einem Quarzrohr im Vakuum ($p < 10^{-3}$ Pa). Zum Aufheizen diente ein Rohrofen, der von der Probe weggeschoben werden konnte, so daß diese rasch abkühlte und der Kristallisationsgrad röntgenographisch überprüft werden konnte. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K min^{-1}. Das Ni-CrNi-Thermoelement zur Temperaturmessung befand sich

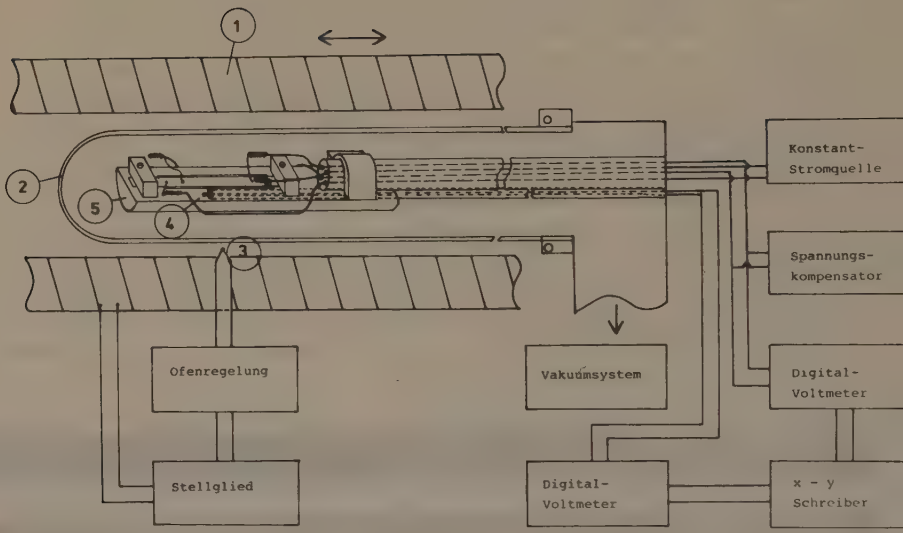


Abb. 8: Schematische Versuchsanordnung zur Leitfähigkeitsmessung. Die Zahlen bedeuten: 1: verschiebbarer Ofen, 2: Quarzrohr, 3: Ofenthermoelement, 4: Probenthermoelement, 5: Probenhalter.

unmittelbar unter der Probe. Diese bestand aus einem Bandstück von etwa 4 cm Länge. Zur Messung wurde die Vierpunkt-Methode benutzt.

Vier Kupferdrähte von 0,1 mm Durchmesser wurden in einer Linie in der Probenmitte punktaufgeschweißt, die Probe in den Probenhalter eingesetzt, die freien Drahtenden um die Zuleitungen gewickelt und mit Leitsilber kontaktiert.

Durch die beiden äußeren Zuleitungen floß ein konstanter Strom von 10 mA. Wegen der erwarteten geringen Änderungen des Absolutwerts des Widerstands wurde der Spannungsabfall über der Probe zwischen den beiden inneren Kontakten bei Raumtemperatur kompensiert und die Änderung der Spannung als Funktion der Temperatur gemessen.

4.2.3 Temperatur-dynamische Röntgenbeugungsuntersuchungen ("DTXD")

Verwendet wurde eine verbesserte heizbare Guinier-Kamera, eine sogenannte "Lenné-Kamera" der Fa. Nonius (Abb. 9 und 10). Diese Kamera wurde von Khan et al[30] unter der Bezeichnung "Dynamic-Temperature X-Ray Diffraction (DTXD)" erstmals zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens amorpher Legierungen angewendet.

Der von einer Heizwicklung und Keramikmasse umgebene Probenraum besitzt einen Anschluß zum Vakuumsystem, ein Eintrittsfenster für den Röntgenstrahl und eine spaltförmige Austrittsblende für die gebeugten Strahlen. Verwendet wurde eine Feinfokus-Co-Röntgenröhre der Fa. Philips. Die gebeugten Strahlen treffen auf einen Film, der geometrisch so angeordnet ist, daß x mm auf dem Film einem Streuwinkel $\vartheta = x/4\ °$ entsprechen. Der Film wird mit konstanter Geschwindigkeit an der Austrittsblende entlanggeführt. Gleichzeitig wird die Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit aufgeheizt: Der entwickelte Film zeigt ein Beugungsspektrum als Funktion der Temperatur und erlaubt so direkte Rückschlüsse auf die Strukturen und Umwandlungen der Probe.

Bandstücke von etwa 2,5 cm Länge wurden in dem in Abb. 10 dargestellten, aus Glaskeramik bzw. Stenan angefertigten Probenhalter* mit dem Deckplättchen festgeklemmt. Die Proben mußten

*: Dieser spezielle Probenhalter wurde von Herrn Dr. Y. Khan konstruiert; er gehört nicht zur Standardausrüstung der Kamera.

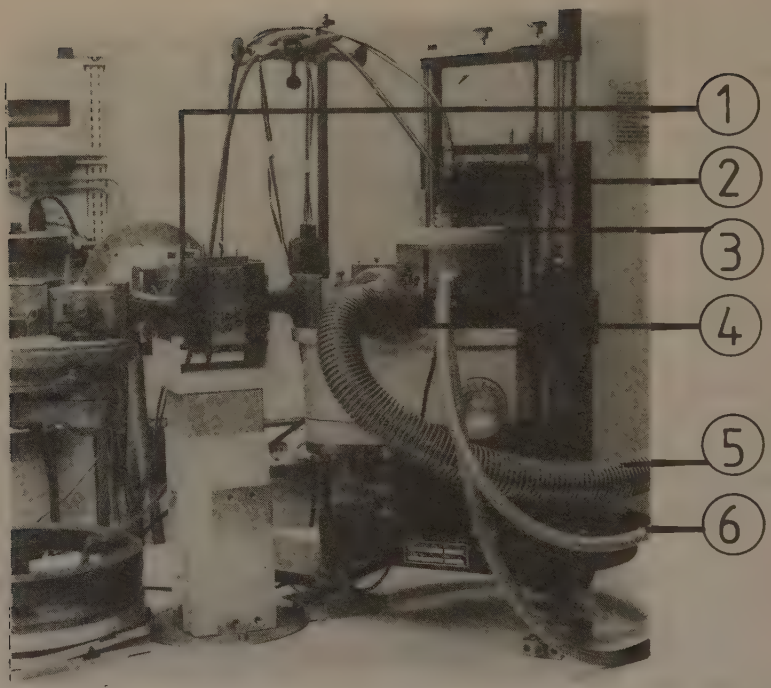


Abb. 9: Guinier-Lenné-Kamera. Die Zahlen bedeuten: 1: Röntgenröhre, 2: Thermoelementdurchführung, 3: Röntgenfilm, 4: Probenkammer, 5: Vakuumschlauch, 6: Kühlwasserschläuche

eben sein, um Fehlinterpretationen durch geometrische Dejustierun zu vermeiden. Die Gefahr, daß sich die Lage der Bänder - durch thermische Ausdehnung oder Aufhebung innerer Spannungen - veränderte, bestand auch während der Messung. Die Probe befand sich während der Messung im Vakuum ($p < 3 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Benutzt wurde der Kodak-Röntgenfilm NO-SCREEN NS 2T. Die Entwicklungszeit betrug 4 min bei 25 °C mit Kodak Entwickler XL 24.

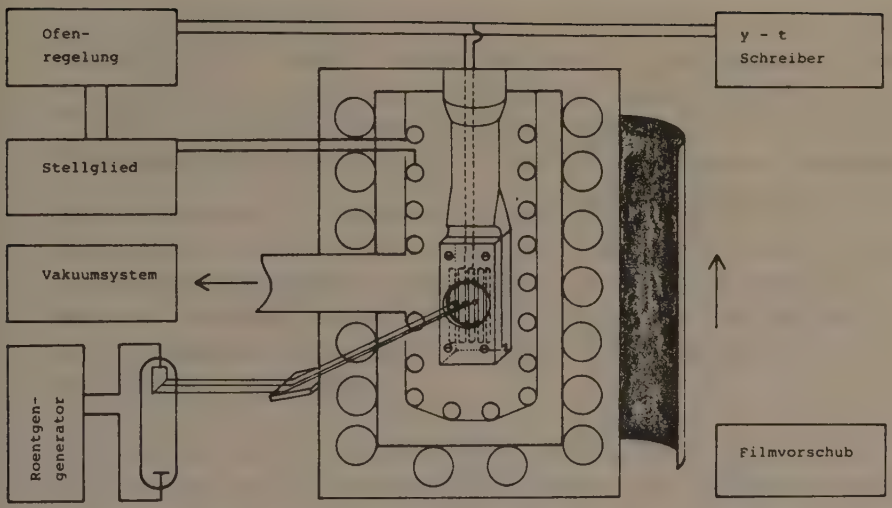


Abb. 10: Probenhalterung und Prinzip der DTXD-Messungen

Die Kamera ist für Temperaturen bis etwa 1470 K geeignet. Eine obere Grenztemperatur ist die Schmelztemperatur der Probe, da das Thermoelement (Pt-PtRh) und die Heizwicklung durch die Schmelze beschädigt werden können.

Um den Film ausreichend zu belichten, ergibt sich bei einer minimalen Belichtungszeit von 2 h pro Filmelement und einer Blende von 5 mm eine maximale Filmgeschwindigkeit von 5 mm/h. Die Aufheizgeschwindigkeit muß so gering sein, daß alle strukturellen Veränderungen auf dem Film sichtbar werden. Sie betrug maximal 50 K/h. Dabei entsprechen 1 mm auf dem Film 10 K. Wegen dieser schlechten Temperaturauflösung wurden zusätzlich andere Methoden (DTA, Leitfähigkeitsmessungen) zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen herangezogen.

4.2.4 Rechnerische Auswertung

Zur rechnerischen Auswertung wurde der Großrechner Cyber 175 des Rechenzentrums der Ruhr-Universität benutzt. Die Berechnung der Intensitäten der Röntgenbeugungslinien und der Atomlagen wurde mit Hilfe der Programme PIUS und ATAA[31] durchgeführt. Vernachlässigt wurde dabei die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung.

5. Ergebnisse

5.1 Allgemeines

Die Legierungen Zr_xCu_{100-x} ließen sich im Konzentrationsbereich $30 \leq x \leq 74$ amorph aus der Schmelze herstellen.

Versuche, Bänder mit einem größeren Zirkongehalt als 74 at% herzustellen, schlugen fehl. Beim Spritzen der aufgeschmolzenen Zr-reichen Legierungen auf die Kupferscheibe blieb stets ein Rest im Quarzröhrchen zurück. Die chemische Analyse der Bänder ergab einen bis zu etwa 5 at% geringeren Zirkongehalt als in der Ausgangslegierung.

Legierungen mit $x < 27$ ließen sich aufschmelzen, erstarrten aber als kristalline Bandstücke von mehreren Zentimetern Länge. Im Bereich $20 < x < 25$ erhielt man nur noch kristalline Stücke von etwa 3 bis 4 mm Länge.

Die Legierungen $7 \leq x \leq 16$ ließen sich als Bänder herstellen, welche allerdings nicht völlig amorph waren (Abb. 11).

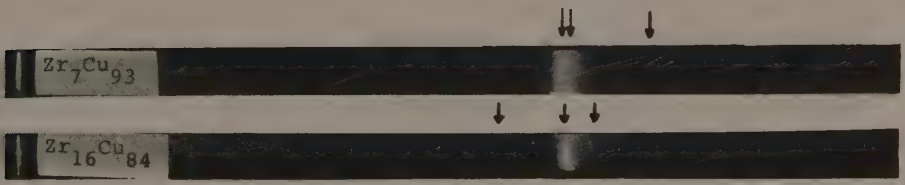


Abb. 11: Guinier-Aufnahmen von Zr_7Cu_{93}- und $Zr_{16}Cu_{84}$-Bändern (wie gespritzt). Die Pfeile markieren zusätzliche breite Linien. (Co-K_α-Strahlung, Belichtungszeit 2,5 h).

Bei der röntgenographischen Überprüfung der Bänder wurden bei den dickeren Bändern ($d \geq 50$ µm) im mittleren Konzentrationsbereich ($x \simeq 50$) auch nach einer Belichtungszeit von mehr als 12 Stunden weder scharfe Linien noch breite Halos festgestellt, obwohl der Primärstrahl auf einem Fluoreszenzschirm im Transmissionsmodus hinter der Probe gesehen wurde. Nach Abschleifen der Probe auf 20 bis 30 µm erschienen die Halos nach der üblichen Belichtungszeit. Dieses deutet auf anomal starke inelastische Röntgenstreuung in diesen Materialien hin.

5.2 Ergebnisse der Temperatur-dynamischen Röntgenbeugungsuntersuchungen

5.2.1 Allgemeines

Zur Identifizierung der unterschiedlichen Phasen wurden ihre Röntgenbeugungslinien nach den Angaben in der Originalliteratur berechnet.

Wie aus Abb. 12 (A bis H) zu entnehmen ist, scheint zwischen allen bekannten Strukturen der intermetallischen Verbindungen eine enge Verwandtschaft zu bestehen.

Vergleicht man die Intensitätsverteilung für die von Karlsson[14] für Zr_3Cu angegebene Struktur und für die von Augustson[15] für Zr_2Cu angegebene, so ist es wahrscheinlich, daß die von Karlsson gefundene Phase mit Zr_2Cu identisch ist.

Es stellt sich die Frage nach dem prinzipiell auswertbaren Temperaturbereich der Aufnahmen. Die Oxidationsneigung dieser Legierungen ist bekannt[4,32,33]. Im höheren Temperaturbereich oxidierten die Proben - trotz Hochvakuums - augenscheinlich zumindest oberflächlich. Die gleiche Beobachtung ist auch an

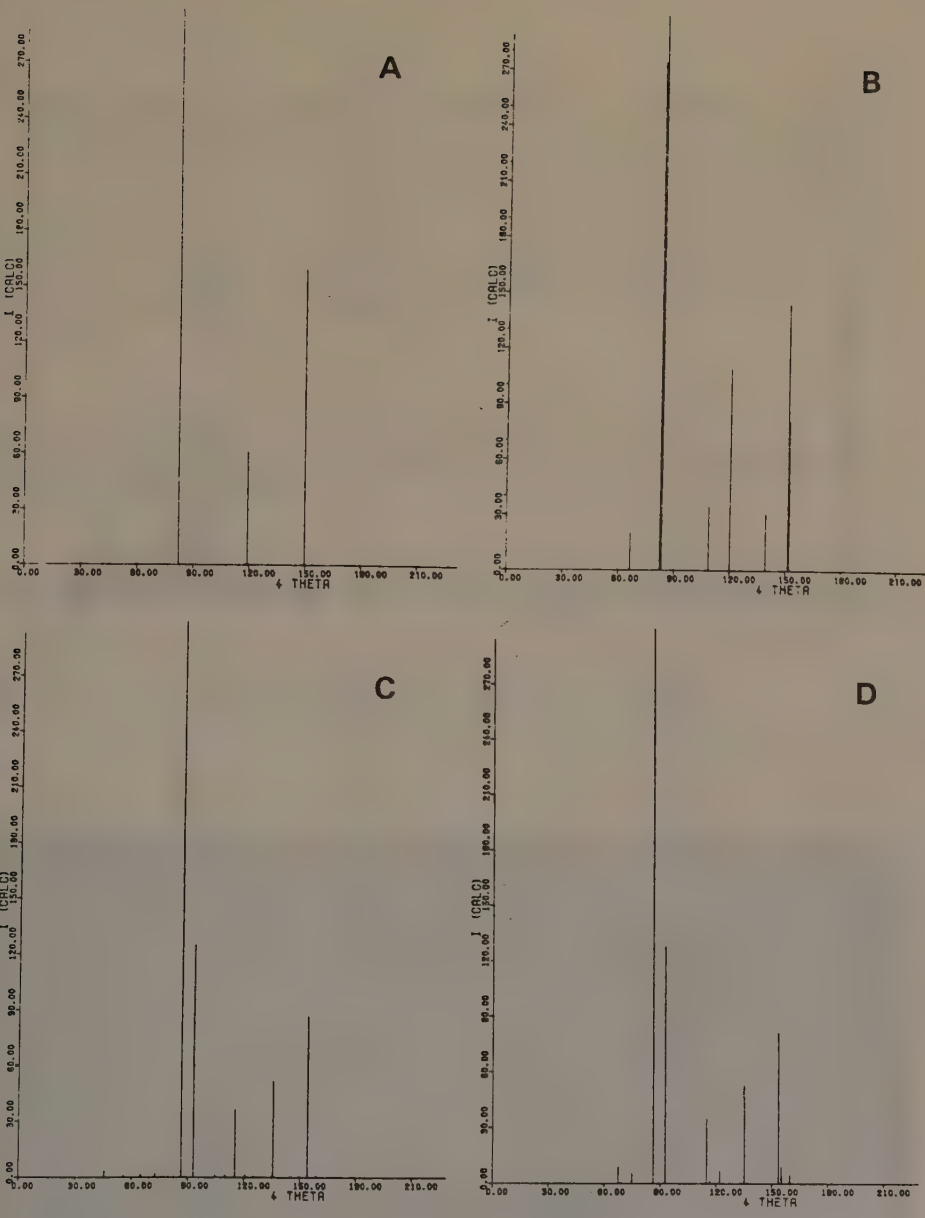
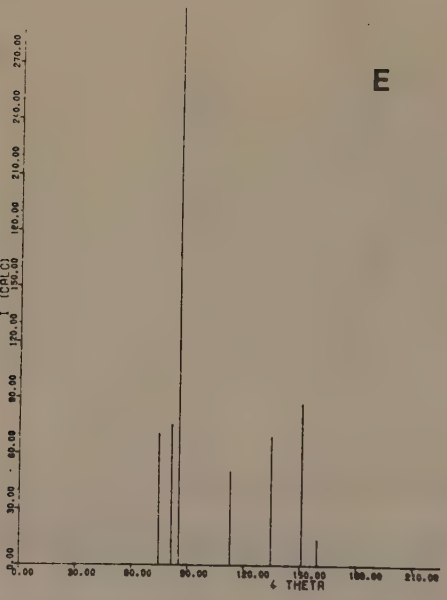
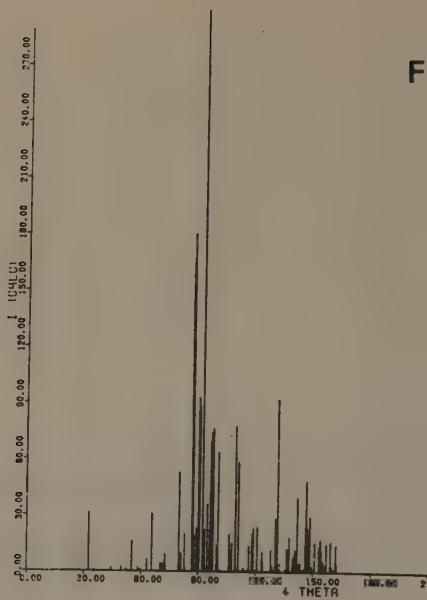
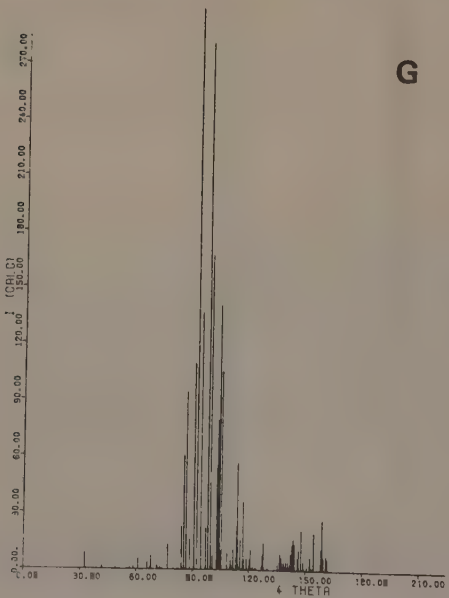
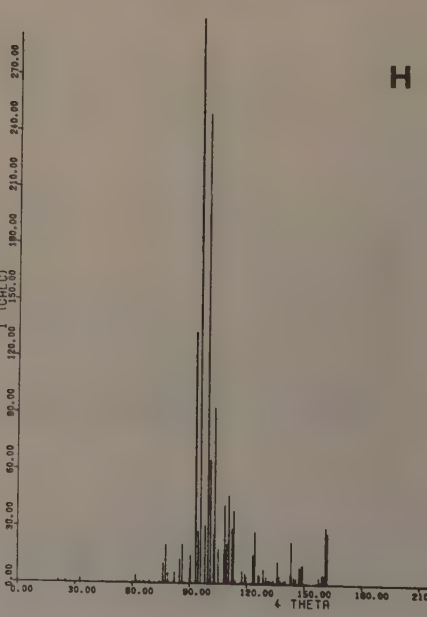


Abb. 12: Berechnete Intensitätsverteilungen für Guinier-Aufnahmen.
A: β-Zr; B: ω-Zr; C: Zr_3Cu; D: Zr_2Cu.









Zu Abb. 12: E: α-Zr; F: Zr_7Cu_{10}; G: Zr_3Cu_8; H: $Zr_{14}Cu_{51}$.

anderen amorphen Zirkon-Legierungen gemacht worden[34]. Schliffe von kristallisierten Zirkon-Kupfer-Bändern zeigten eine Veränderung der Bandoberfläche bis zu maximal 3 µm, so daß bei einer durchschnittlichen Banddicke von etwa 30 µm immer noch genug "reine" Legierung zu erwarten ist. Es traten aber keine Beugungslinien der bekannten Oxidstrukturen auf. Möglicherweise bildet sich das Oxid zunächst ungeordnet.

5.2.2 Die Kristallisation von Zr_2Cu und der Legierungen auf der Zirkon-reichen Seite

Die Kristallisation von Zr_2Cu

Wie Abb. 13 zeigt, kristallisiert Zr_2Cu um T = 310 °C = 583 K direkt in der bekannten Struktur des $MoSi_2$-Typs aus.

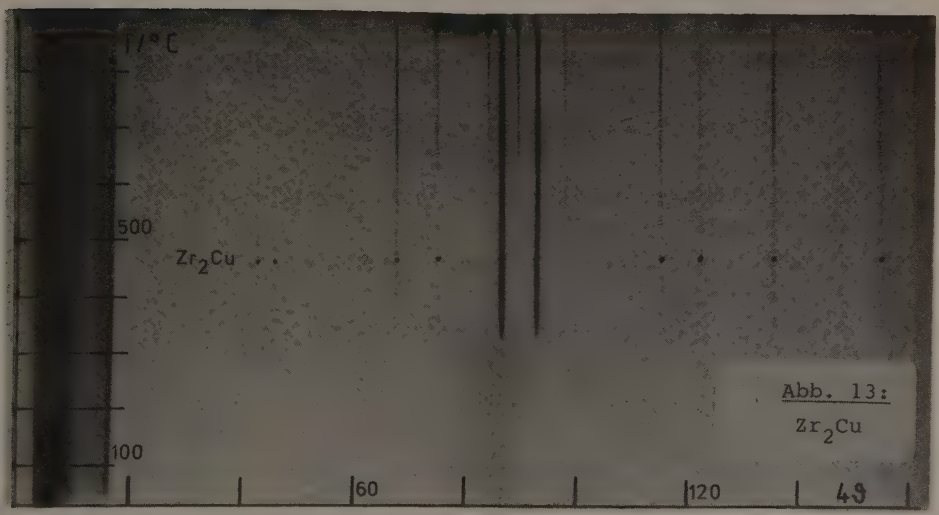


Abb. 13: Zr_2Cu

Bei höheren Temperaturen treten zusätzliche Reflexe auf, die nicht zur bekannten Zr_2Cu-Struktur gehören. Für ihr Erscheinen gibt es zwei Erklärungen:

1. Es handelt sich um Überstrukturlinien. Da Überstrukturen bei niedrigen Temperaturen auftreten[35], wäre bei der Kristallisation der thermodynamische Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht; Zr_2Cu wäre also zuerst in der Hochtemperaturmodifikation kristallisiert. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Hochtemperaturphase die primär im Liquidus-Solidus-Bereich entstehende Phase ist, aus deren Keimen sich die erste aus dem amorphen Zustand kristallisierende Phase bildet[2].

Für die Annahme einer Überstruktur spricht ferner, daß sich nach Tabelle 2 alle im Hochtemperaturbereich auftretenden Linien, also einschließlich der zu Zr_2Cu gehörenden, kubisch primitiv indizieren lassen.

2. Es handelt sich um Oxidlinien. Dafür spricht, daß die Intensitäten der neben Zr_2Cu auftretenden Linien nicht mit der Intensität der Zr_2Cu-Linien der $MoSi_2$-Struktur bei unterschiedlichen Konzentrationen korreliert werden können (z. B. Abb. 19 bis 21). Dagegen spricht, daß sich die Linien keiner der bekannten Oxidstrukturen zuordnen lassen. Auch blieben Versuche erfolglos, Zirkon-Kupfer-Mischoxide ($1 \leq$ (at% Zr):(at% Cu) ≤ 4) mit ähnlicher Struktur herzustellen. Die Bildung eines derartigen Oxids kann zumindest bei ausreichendem Sauerstoffangebot ausgeschlossen werden.

Tabelle 2: Linienlagen im Hochtemperaturbereich der DTXD-Aufnahme von Zr_2Cu (Abb. 13)

		Zr_2Cu-Struktur (ASTM 18-466)		Zr_2Cu + zusätzliche, noch nicht identifizierte		
$\sin^2\vartheta_{exp}$	$d/10^{-10}m$	h k l	$\sin^2\vartheta_{ber}$	h k l	$\sin^2\vartheta_{ber}$	Reflexe
0,0337	($\lambda/2$-Effekt von 0,1343)					
0,0386	($\lambda/2$-Effekt von 0,1536)					
0,0831	3,105	1 0 1	0,0832	0 1 5	0,0830	
0,1007	2,8207	?	?	0 4 4	0,1021	*
0,1021	2,8013	0 0 4	0,1020			
0,1274	2,5077	?	?	0 2 6	0,1277	
0,1343	2,4425	1 0 3	0,1342	1 4 5	0,1341	
0,1430	2,3670	?	?	0 3 6	0,1437	
0,1536	2,2839	1 1 0	0,1536	4 4 4	0,1533	
0,1695	2,1741	?	?	0 2 7	0,1692	
0,2296	1,8680	0 0 6	0,2296	0 6 6	0,2299	
0,2557	1,7701	1 1 4	0,2556	0 4 8	0,2555	
0,3070	1,6155	2 0 0	0,3072	4 4 8	0,3066	
0,3828	1,4467	1 1 6	0,3832	2 4 10	0,3832	
0,3895	1,4342	1 0 7	0,3893	0 1 11	0,3896	
0,4089	1,3998	0 0 8	0,4084	0 8 8	0,4087	
		$a = 11,2 \cdot 10^{-10}m$		$a = 15,84 \cdot 10^{-10}m$		
		$b = 3,22 \cdot 10^{-10}m$				
		bc tetragonal		kubisch primitiv		

*: Es handelt sich um eine geringe Linienaufspaltung, als deren Ursache eine optische Dejustierung nicht ausgeschlossen werden kann (s. S. 24).

x = 70 (Abb. 14)

1. Um T = 290 °C = 563 K kristallisiert zunächst Zr_2Cu, also die Primärphase.
2. Um T = 550 °C = 823 K erscheint α-Zr.

x = 73 (Abb. 15)

1. Um T = 270 °C = 543 K erscheinen gleichzeitig Zr_2Cu und β-Zr, also beide Primärphasen des Zr_2Cu-β-Zr-Eutektikums bei 72,4 at% Zr.

2. α-Zr tritt bei 380 °C = 653 K auf, β-Zr verschwindet. Im oberen Temperaturbereich veränderte die Probe ihre Lage, so daß die Aufnahme nicht ausgewertet werden konnte.

x = 74 (Abb. 16)

1. Diese Legierung auf der Zirkon-reichen Seite des Eutektikums zeigt als erstes Kristallisationsprodukt um T = 260 °C = 533 K β-Zr, unmittelbar gefolgt von $ZrCu_2$.

2. Bei etwa 380 °C = 653 K tritt α-Zr an die Stelle von β-Zr.

Die bei ca. 800 °C gekennzeichneten Linien sind wie folgt indiziert worden: (010), (002), (011), (012), (110), (013).

Nach Abb. 2 ähneln sich die Intensitätsverteilungen von β-Zr und ω-Zr sehr. Die von Altounian[4] geäußerte Vermutung, ω-Zr könne bei Zirkon-reichen Legierungen ($x \geq 75$) als Zwischenprodukt auftreten, ist somit berechtigt.

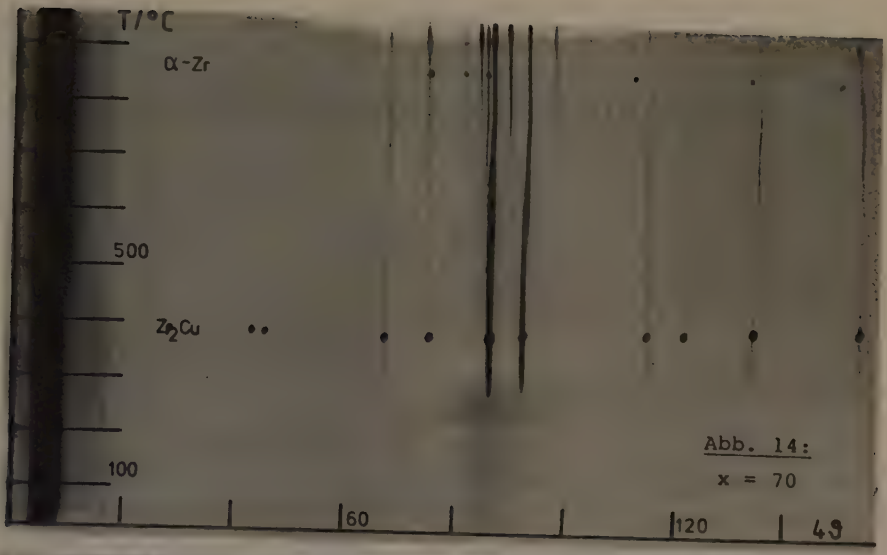


Abb. 14:
x = 70

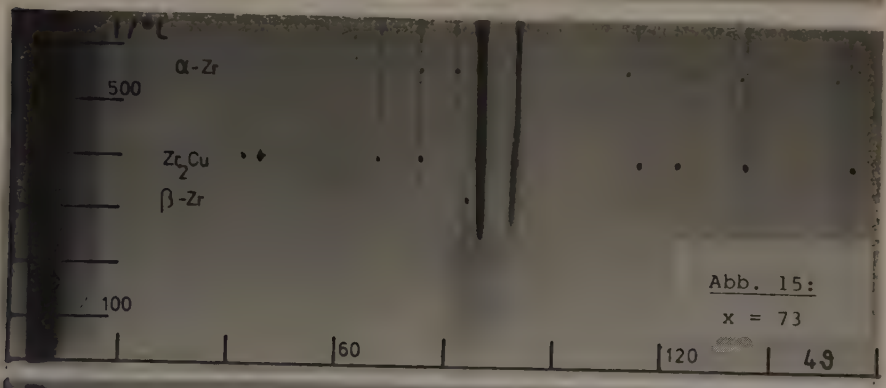


Abb. 15:
x = 73

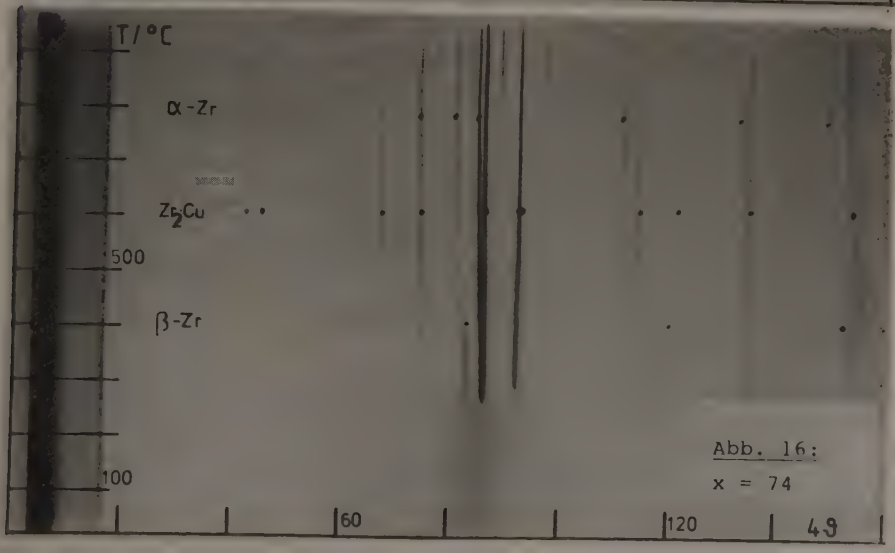


Abb. 16:
x = 74

5.2.3 Die Kristallisation der Legierungen zwischen Zr_2Cu und Zr_7Cu_{10}

In diesem Konzentrationsbereich wurde oberhalb von etwa 700 °C = 973 K die Existenz einer Phase, die sich in der Nähe der äquiatomaren Zusammensetzung aus Zr_2Cu und Zr_7Cu_{10} bildet, festgestellt (siehe auch Abb. 34).

Sie wird mit ZrCu bezeichnet und kristallisiert in der CsCl-Struktur (Tabelle 3). Abbildung 17 zeigt zum Vergleich mit den DTXD-Aufnahmen die für diese Struktur berechnete Intensitätsverteilung. Die mit einiger Unsicherheit behafteten Angaben von Carvalho und Harris[42] werden damit bestätigt. Die $MoSi_2$-Struktur von Zr_2Cu läßt sich ableiten, indem in jeder dritten Elementarzelle von ZrCu der CsCl-Struktur ein Kupferatom durch ein Zirkonatom substituiert wird. Abbildung 18 zeigt die Einheitszellen der beiden Strukturen.

Die Bildung der CsCl-Struktur lag nicht nahe, erstens aus Elektronegativitätsgründen (Zr: 1,4; Cu: 1,9; Cs: 0,7; Cl: 3,0) und zweitens, da sich diese Struktur bevorzugt in Systemen bildet, deren Komponenten annähernd gleiche Radien haben: $r(Cl) = 1{,}81 \cdot 10^{-10}$m, $r(Cs) = 1{,}69 \cdot 10^{-10}$m; $r(Cl)/r(Cs) = 1{,}07$; aber $r(Zr) = 1{,}60 \cdot 10^{-10}$m, $r(Cu) = 1{,}28 \cdot 10^{-10}$m; $r(Zr)/r(Cu) = 1{,}25$.

Es ist anzunehmen, daß aus diesem geometrischen Grund die Verbindung ZrCu des CsCl-Typs nicht die stöchiometrische Zusammensetzung hat, sondern auf der Kupfer-reichen Seite liegt. In diesem Fall wären Kupferatome statistisch auf Zirkonplätze verteilt, die Unordnung und damit die Entropie wäre erhöht. Dieses erklärt, warum ZrCu des CsCl-Typs erst bei höheren Temperaturen stabil ist.

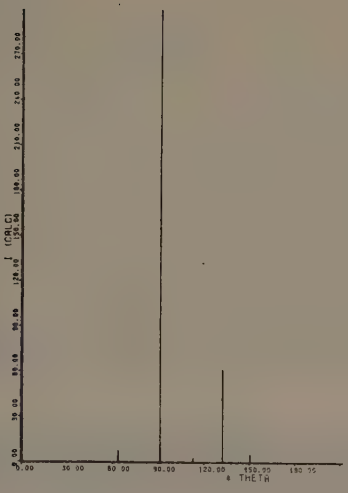


Abb. 17: Berechnete Intensitäten der Röntgenbeugungslinien für ZrCu der CsCl-Struktur.

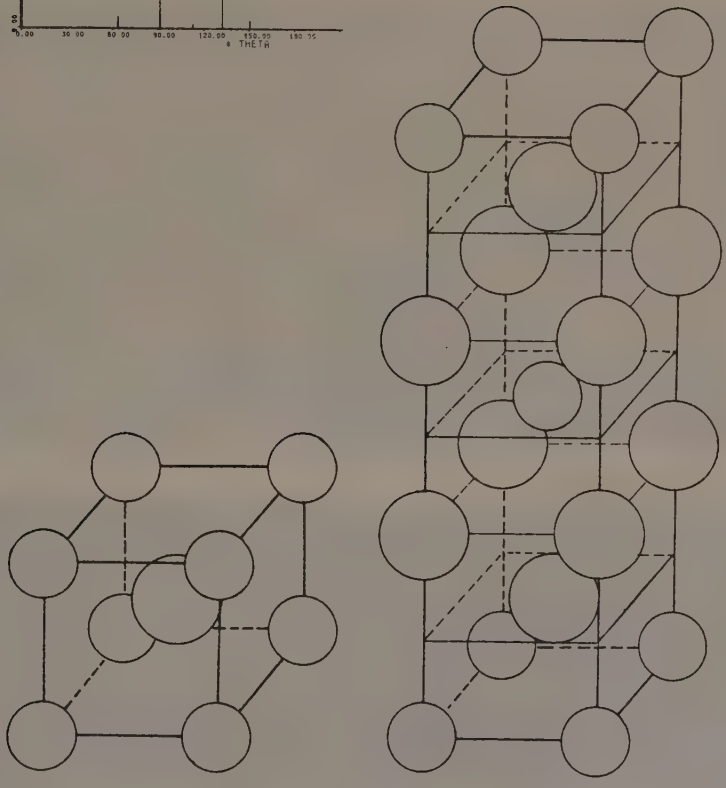


Abb. 18: Einheitszellen von ZrCu (CsCl-Typ, links) und Zr_2Cu ($MoSi_2$-Typ, rechts). Große Kugeln: Zr-Atome; kleine Kugeln: Cu-Atome. Die Atomradien wurden um den Faktor 2 verkleinert.

Tabelle 3: Röntgenbeugungslinien von ZrCu (Abb. 22, T = 750 °C)

$\sin^2\vartheta_{exp}$	d / 10^{-10}m	h k l	$\sin^2\vartheta_{ber}$
0,0371	(λ/2-Effekt von 0,1486)		
0,0743	3,285	1 0 0	0,0743
0,1486	2,322	1 1 0	0,1486
0,2974	1,641	2 0 0	0,2972

$a = 3{,}284 \cdot 10^{-10}$m

x = 60 (Abb. 19)

1. Um T = 370 °C = 643 K erscheint zuerst Zr_2Cu.

2. Zr_7Cu_{10} tritt als zweite Gleichgewichtsphase bei etwa 440 °C = 713 K auf.

3. Bei etwa 690 °C = 963 K verschwindet Zr_7Cu_{10} wieder und es bildet sich ZrCu. Zr_2Cu bleibt.

x = 55 (Abb. 20)

1. Um T = 390 °C = 663 K kristallisiert Zr_2Cu.

2. Um 440 °C = 713 K erscheint die andere Gleichgewichtsphase, Zr_7Cu_{10}.

3. Oberhalb von etwa 700 °C = 973 K entsteht ZrCu; Zr_2Cu bleibt, Zr_7Cu_{10} verschwindet.

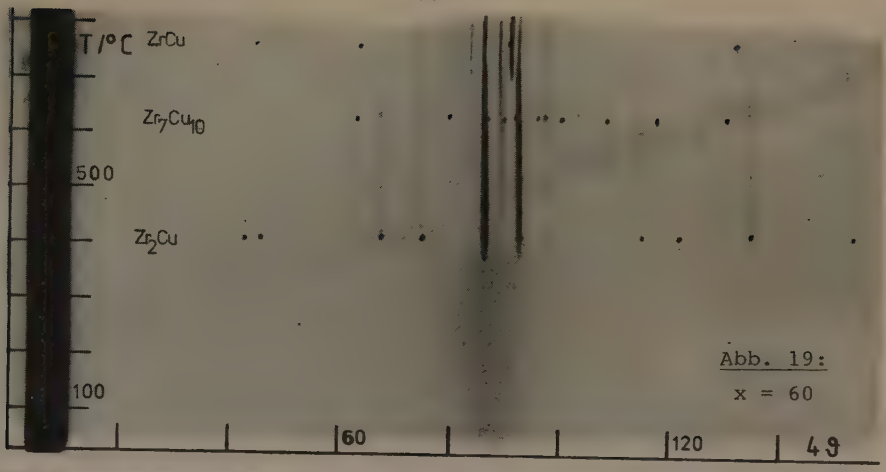


Abb. 19:
x = 60

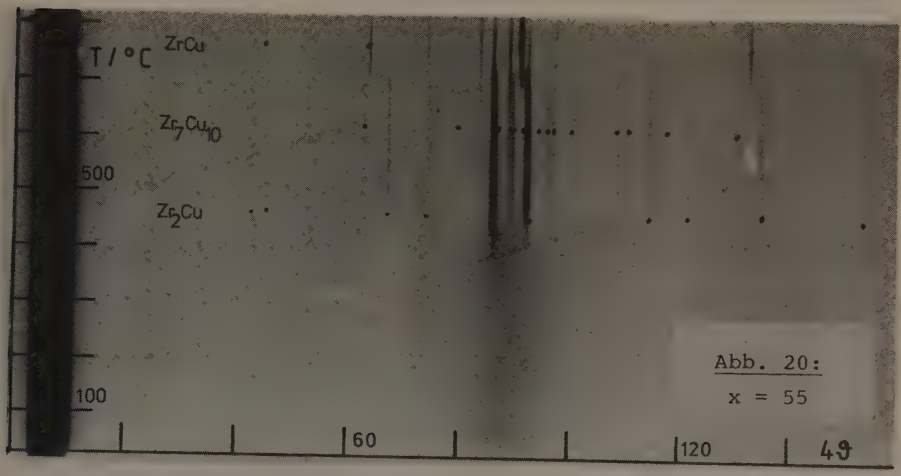


Abb. 20:
x = 55

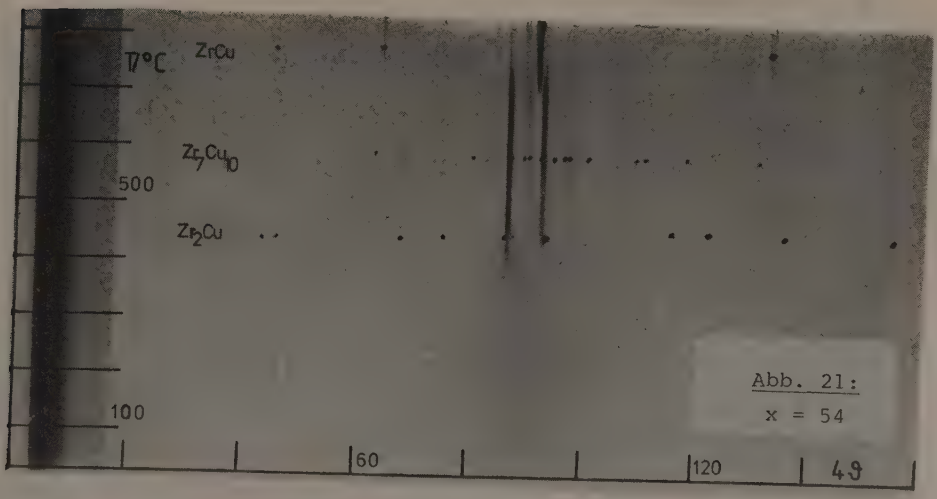


Abb. 21:
x = 54

Bei dieser Legierung erkennt man, daß nach der Kristallisation der Primärphase ein amorpher Anteil bleibt, aus dem sich dann Zr_7Cu_{10} bildet. Das könnte auf die Existenz zweier amorpher Phasen hindeuten, zumal diese Probe die einzige ist, die in den DTA-Aufnahmen zwei scharfe Kristallisationspeaks zeigt.

Das gleichzeitige Vorkommen von mehreren amorphen Phasen ist nicht nur in Oxidgläsern[36], sondern auch - allerdings erst seit relativ kurzer Zeit - in metallischen Gläsern bekannt geworden[37,38].

x = 54 (Abb. 21)

1. Es kristallisiert Zr_2Cu bei etwa 380 °C = 653 K.

2. Um T = 440 °C = 713 K erscheint Zr_7Cu_{10}.

3. Um T = 700 °C = 973 K tritt ZrCu auf. Zr_7Cu_{10} verschwindet völlig, Zr_2Cu wird deutlich geringer.

Die im oberen Temperaturbereich sichtbare Linienaufspaltung rührt von optischer Dejustierung her.

x = 50 (Abb. 22)

1. Um T = 385 °C = 658 K erscheinen ZrCu und Zr_7Cu_{10}.

2. Kurz darauf erscheint Zr_2Cu und ZrCu verschwindet. Die Gleichgewichtsphasen Zr_2Cu und Zr_7Cu_{10} existieren nebeneinander.

3. Um 695 °C = 968 K entsteht ZrCu; Zr_2Cu verschwindet nun und wenig Zr_7Cu_{10} bleibt erhalten.

Anzeichen einer von Polk et al[39] bei $Zr_{50}Cu_{50}$ gefundenen Zirkon-Kupfer-Sauerstoff-Verbindung mit W_3Fe_3C-Struktur konnten nicht gefunden werden, ebensowenig eine kubische Struktur mit der Gitterkonstanten $a = 4{,}124 \cdot 10^{-10}$ m.

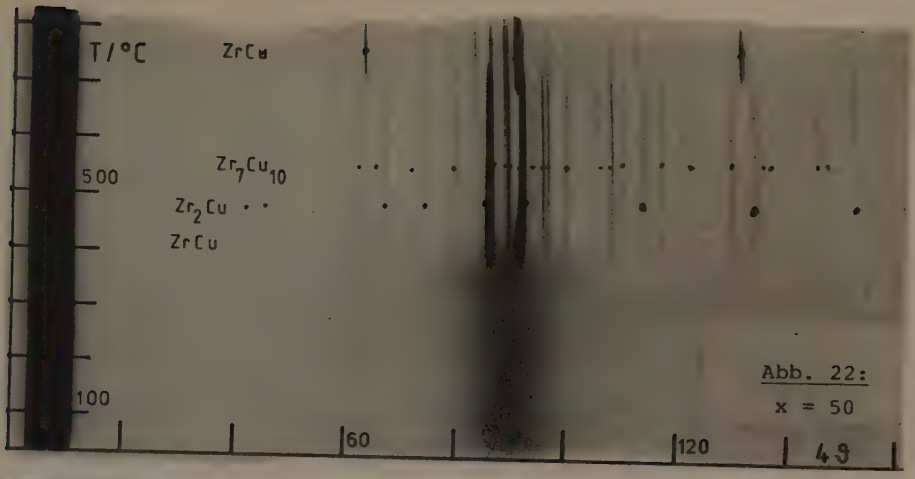


Abb. 22:
x = 50

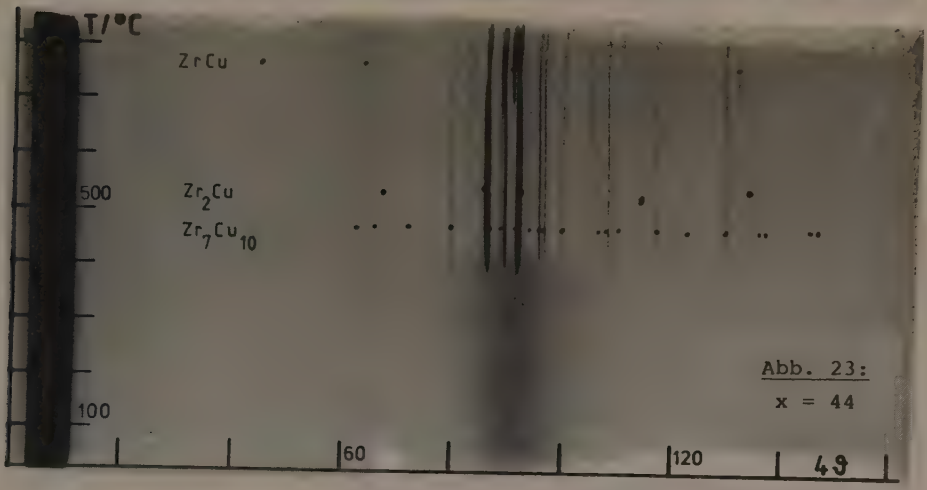


Abb. 23:
x = 44

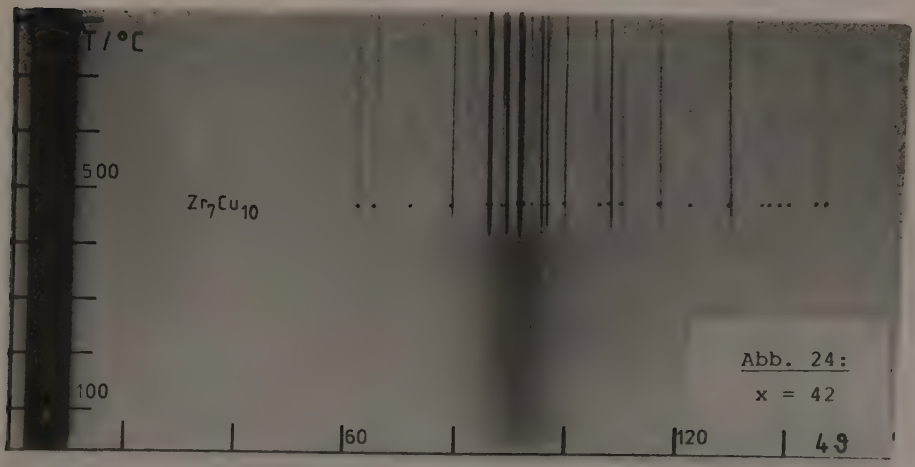


Abb. 24:
x = 42

x = 44 (Abb. 23)

1. Um 390 °C = 663 K kristallisiert als erste Phase nur Zr_7Cu_{10}. Nach dem in Abb. 1 dargestellten Phasendiagramm hätte ZrCu gleichzeitig erscheinen müssen.

2. Um 410 °C = 683 K erscheint die zweite Gleichgewichtsphase, Zr_2Cu.

3. Im oberen Temperaturbereich (T > 690 °C = 963 K) tritt ZrCu neben Zr_7Cu_{10} auf, Zr_2Cu ist verschwunden.

x = 42 (Abb. 24)

Bei etwa 420 °C = 693 K kristallisiert Zr_7Cu_{10}. Die Phasen Zr_2Cu und ZrCu sind nicht mehr feststellbar. Die Indizes der Röntgenlinien sind: (220), (004), (311), (204), (313), (232), (400), (224), (140), (411), (402), (331), (006), (422), (333), (026), (511), (117), (217), (008), (046), (060), (137), (208), (515).

5.2.4 Die Kristallisation der Legierungen auf der Kupfer-reichen Seite von Zr_7Cu_{10}

x = 39 (Abb. 25)

1. Um T = 430 °C = 703 K kristallisieren zwei Phasen gleichzeitig: Zr_7Cu_{10} und eine bisher unbekannte Phase.

2. Um T = 500 °C = 773 K verschwindet diese Phase, und zu Zr_7Cu_{10} tritt die zweite Gleichgewichtsphase $Zr_{14}Cu_{51}$.

3. Um T = 680 °C = 953 K verschwindet $Zr_{14}Cu_{51}$ und die Phase Zr_3Cu_8 erscheint.

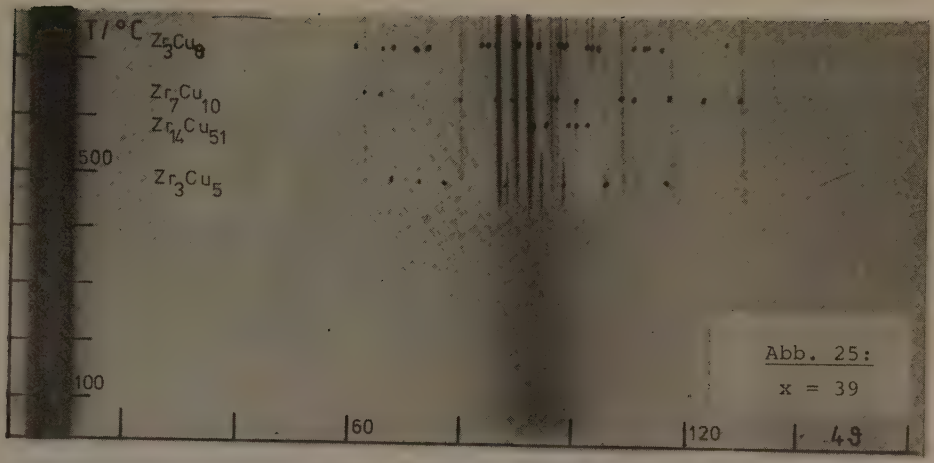


Abb. 25:
x = 39

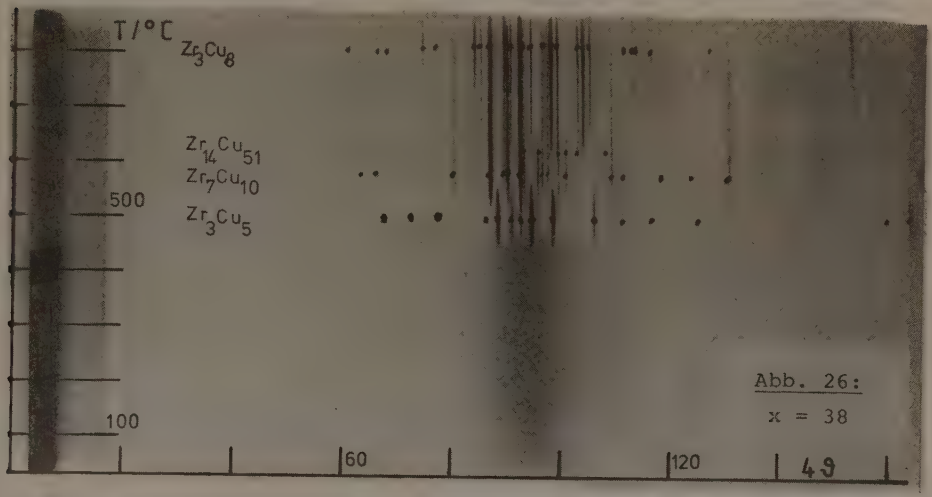


Abb. 26:
x = 38

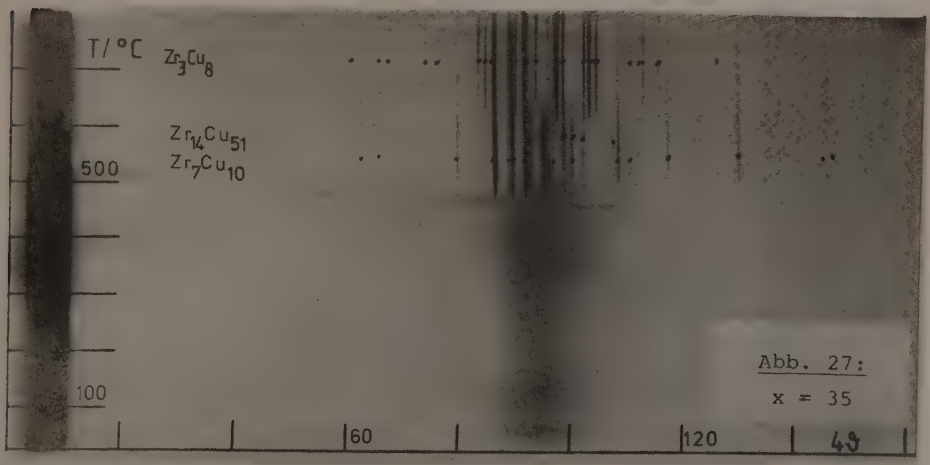


Abb. 27:
x = 35

x = 38 (Abb. 26)

1. Nur die unbekannte Phase erscheint bei etwa 450 °C = 723 K.

2. Das weitere Verhalten entspricht dem der Probe mit x = 39: Bei etwa 510 °C = 783 K erscheinen Zr_7Cu_{10} und $Zr_{14}Cu_{51}$ und die unbekannte Phase verschwindet; ab etwa 620 °C = 893 K tritt Zr_3Cu_8 neben Zr_7Cu_{10} auf, und $Zr_{14}Cu_{51}$ verschwindet.

Die unbekannte Phase tritt nur in diesen beiden DTXD-Aufnahmen auf und zwar als primäres Kristallisationsprodukt. Nach Khan et al[2] bedeutet dies, daß die Legierung beim Abkühlen zunächst einen Temperaturbereich durchläuft, in dem diese Phase als erste zwischen Liquidus und Solidus kristallisiert. Wie in Kapitel 5.5 gezeigt wird, ist dies tatsächlich der Fall. Danach hat die unbekannte Phase die ungefähre Zusammensetzung Zr_3Cu_5.

Die Indizierung der Röntgenbeugungslinien der unbekannten, mit Zr_3Cu_5 bezeichneten Phase ist in Tabelle 4 dargestellt. Die orthorhombische Struktur ist eine Variante* der Zr_2Cu-Struktur des $MoSi_2$-Typs: $a = 11{,}18_9 \cdot 10^{-10}$ m $\simeq c(Zr_2Cu)$, $b = 7{,}911_7 \cdot 10^{-10}$ m $\simeq c(Zr_2Cu)/\sqrt{2}$, $c = 6{,}459_9 \cdot 10^{-10}$ m $\simeq 2 \cdot a(Zr_2Cu)$.

x = 35 (Abb. 27)

1. Um T = 480 °C = 753 K tritt $Zr_{14}Cu_{51}$ auf, fast gleichzeitig mit Zr_7Cu_{10}.

2. Um T = 610 °C = 883 K erscheint Zr_3Cu_8; $Zr_{14}Cu_{51}$ verschwindet.

*: Ein Vorschlag von Herrn Dr. Y. Khan

Tabelle 4: Röntgenbeugungslinien der zuerst aus amorphem $Zr_{38}Cu_{62}$ kristallisierenden Phase, Zr_3Cu_5

$\sin^2\vartheta_{exp}$	d / 10^{-10}m	h k l	$\sin^2\vartheta_{ber}$
0,0770	3,225	1 2 1 0 0 2 2 2 0	0,0768
0,0831	3,106	1 0 2	0,0832
0,0955	2,895	1 1 2	0,0960
0,1025	2,795	2 0 2 4 0 0	0,1024
0,1087	2,715	3 2 0	0,1088
0,1147	2,646	4 1 0 0 3 0	0,1152
0,1343	2,442	4 1 1 0 3 1 3 0 2	0,1344
0,1403	2,389	2 3 0 1 3 1	0,1408
0,1479	2,327	3 1 2	0,1472
0,1533	2,286	4 2 0	0,1536
0,1598	2,239	2 3 1	0,1600
0,1726	2,154	3 3 0 0 0 3	0,1728
0,1984	2,010	2 0 3 1 3 2	0,1984
0,2365	1,841	4 3 1	0,2368

$a = 11,18_9 \cdot 10^{-10}$m

$b = 7,911_7 \cdot 10^{-10}$m

$c = 6,459_9 \cdot 10^{-10}$m

orthorhombisch

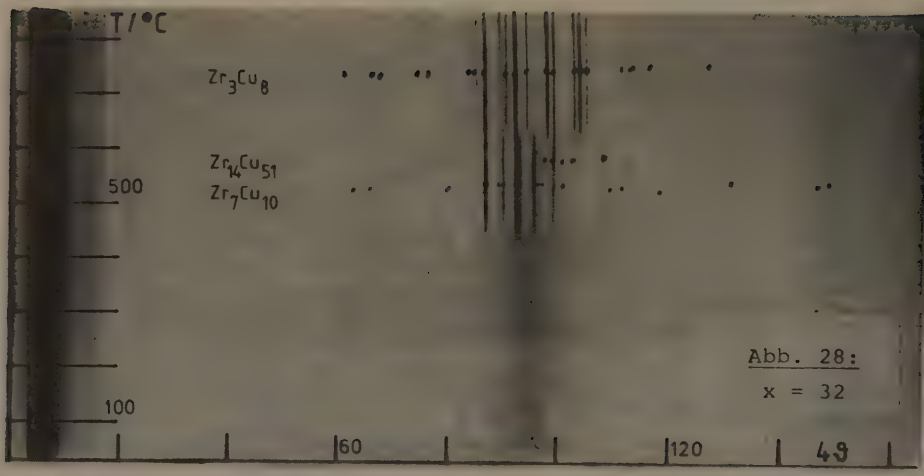


Abb. 28:
x = 32

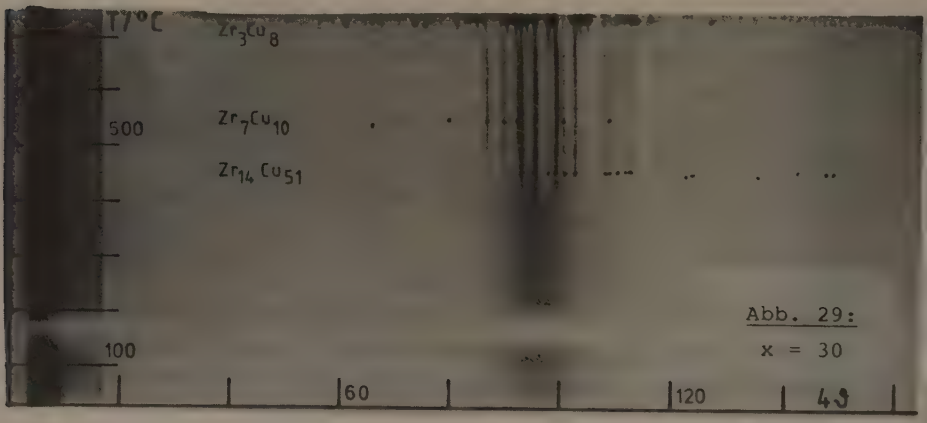


Abb. 29:
x = 30

Indizes der gekennzeichneten Röntgenbeugungslinien von Zr_3Cu_8 in Abb. 28: (121), (022), (103), (122), (221), (310), (222), (213), (302), (132), (230), (223), (024), (124; 302), (232;040), (322), (410), (411), (142), (403).

Indizes der gekennzeichneten Röntgenbeugungslinien von $Zr_{51}Cu_{14}$ in Abb. 29: (132), (123), (231), (140), (033), (141), (232), (050), (133), (024), (142), (150), (233), (340), (243), (144), (153).

x = 32 (Abb. 28)

1. Um T = 440 °C = 713 K kristallisiert $Zr_{14}Cu_{51}$.

2. Unmittelbar darauf folgt Zr_7Cu_{10} bei etwa 450 °C = 723 K.

3. Ab etwa 610 °C = 883 K erscheinen die Zr_3Cu_8-Beugungslinien und die von $Zr_{14}Cu_{51}$ verschwinden.

x = 30 (Abb. 29)

1. Als erste Phase kristallisiert $Zr_{14}Cu_{51}$ bei etwa 400 °C = 673 K.

2. Bei etwa 470 °C = 743 K tritt Zr_7Cu_{10} hinzu.

3. Im oberen Temperaturbereich hat sich die Probe in der Halterung verschoben. Trotzdem ist Zr_3Cu_8 oberhalb von etwa 660 °C = 933 K identifizierbar.

5.3 Die Kristallisationstemperaturen

Zur Bestimmung der Kristallisationstemperaturen der amorphen Legierungen wurden drei voneinander unabhängige Methoden verwendet:

1. Differentialthermoanalyse. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K min^{-1} zeigte sich bei allen Proben mit Ausnahme der Probe $Zr_{55}Cu_{45}$ ein scharfer Peak bei der Kristallisationstemperatur. Die Probe $Zr_{55}Cu_{45}$ zeigte zwei Peaks, wovon der erste ausgewertet wurde.
2. Messung der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Diese wird in Abschnitt 5.4 beschrieben.
3. DTXD-Messungen. Hier ist es die Temperatur der ersten Kristallisation, die unmittelbar aus Abb. 30 zu entnehmen ist.

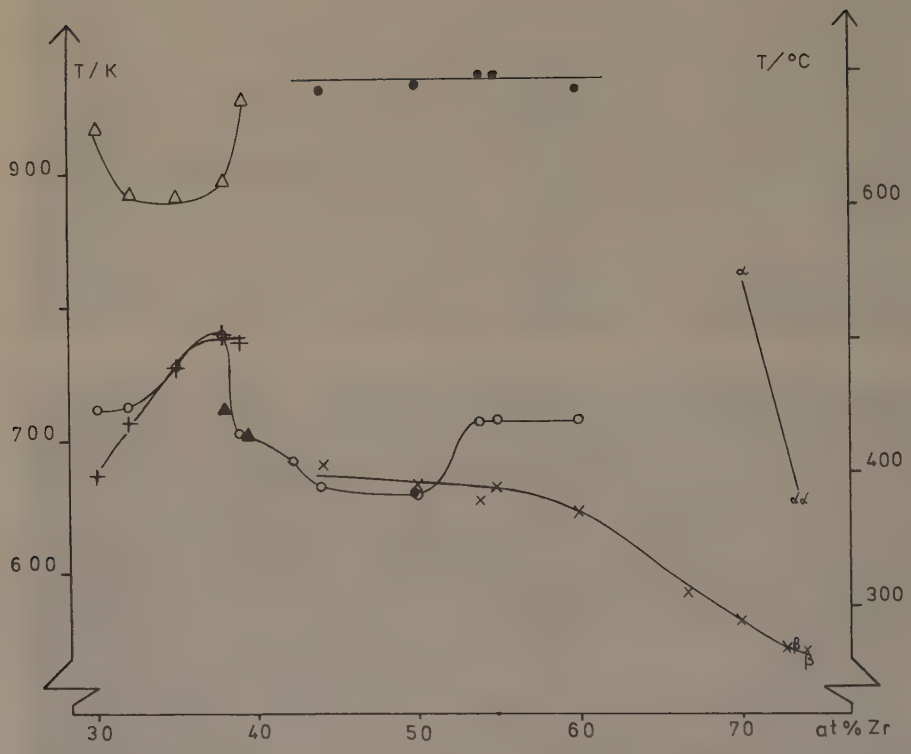


Abb. 30: Erscheinungstemperatur der einzelnen Phasen bei den DTXD-Messungen.

α = α-Zirkon
β = β-Zirkon
x = Zr_2Cu
• = ZrCu
o = Zr_7Cu_{10}
Δ = Zr_3Cu_8
+ = $Zr_{14}Cu_{51}$
▲ = Zr_3Cu_5

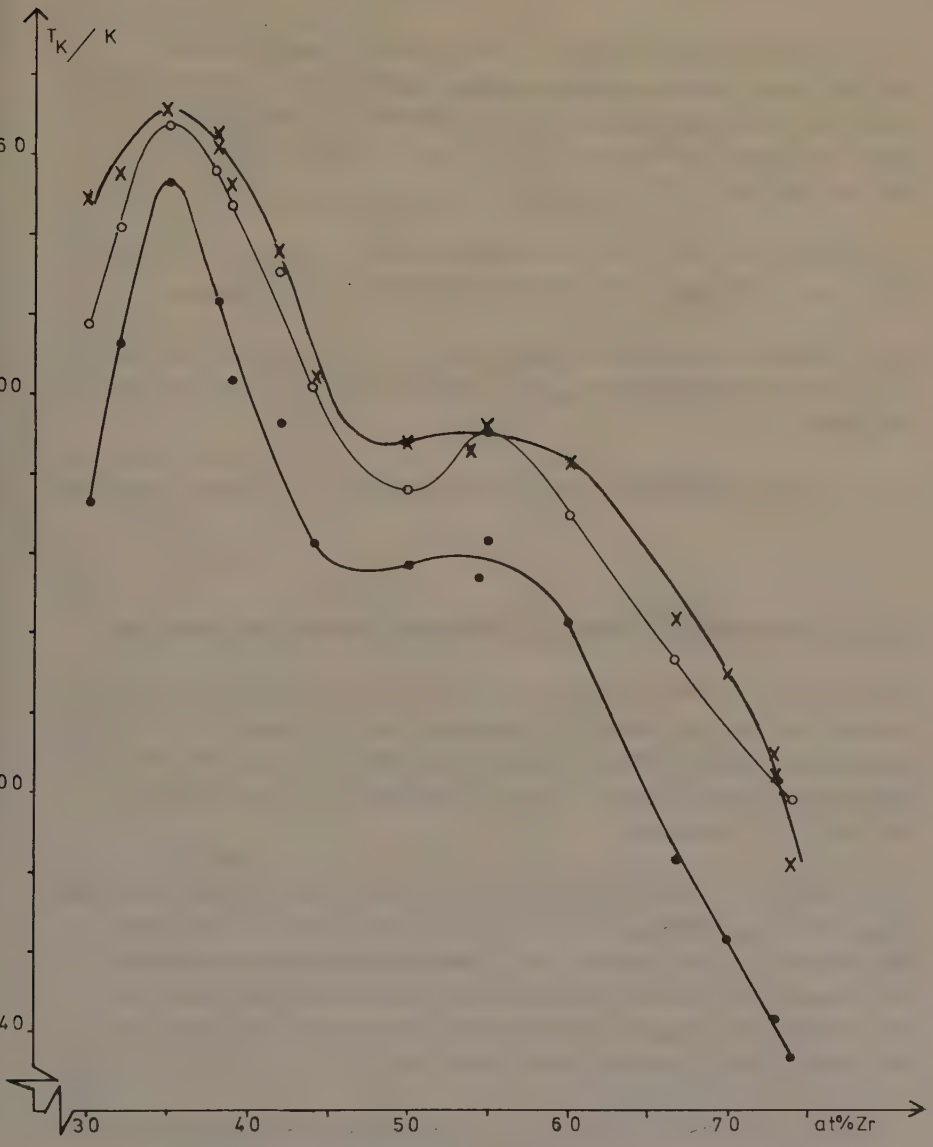


Abb. 31: Die Kristallisationstemperaturen als Funktion der Zusammensetzung für verschiedene Untersuchungsmethoden: • = DTXD, Aufheizgeschwindigkeit 0,014 Ks^{-1}; o = Leitfähigkeitsmessungen, X = DTA, Aufheizgeschwindigkeiten 0,083 Ks^{-1}

Die Ergebnisse sind in Abb. 31 dargestellt. Bedingt durch die geringere Aufheizgeschwindigkeit während der DTXD-Messungen liegen die so gewonnenen Kristallisationstemperaturen unter denen der anderen Methoden. Mit allen Verfahren ergibt sich der gleiche generelle Kurvenverlauf:

Die höchste Kristallisationstemperatur hat $Zr_{35}Cu_{65}$. Von dort fällt sie zu beiden Seiten hin ab.

Die niedrigste Kristallisationstemperatur findet man bei der Zr-reichsten Legierung $Zr_{74}Cu_{26}$. Von dort steigt sie mit kleiner werdendem x an.

Im mittleren Konzentrationsbereich besteht ein flaches Minimum.

5.4 Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes

In Abb. 32 ist der Temperaturverlauf des spezifischen Widerstands, bezogen auf den bei Raumtemperatur, dargestellt. Diese Messungen wurden in erster Linie ausgeführt, um die Kristallisationstemperatur noch einmal unabhängig von den anderen Methoden zu bestimmen.

Der Widerstand ändert sich bis in die Nähe der Kristallisationstemperatur reversibel, danach irreversibel, bis das Material vollständig kristallisiert ist. Die Kristallisationstemperatur wird durch den ersten scharfen Knick in den Kurven markiert. Die Stufen bei höheren Temperaturen entsprechen Umwandlungen im kristallinen Zustand (siehe Abb. 34).

Die Absolutwerte des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur schwanken stark, was hauptsächlich auf die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der geometrischen Abmessungen der Proben zurückgeführt wird. Alle Werte liegen bei Raumtemperatur oberhalb von 200 $\mu\Omega$ cm, der spezifische Widerstand von $Zr_{35}Cu_{65}$ sogar oberhalb von 250 $\mu\Omega$ cm.

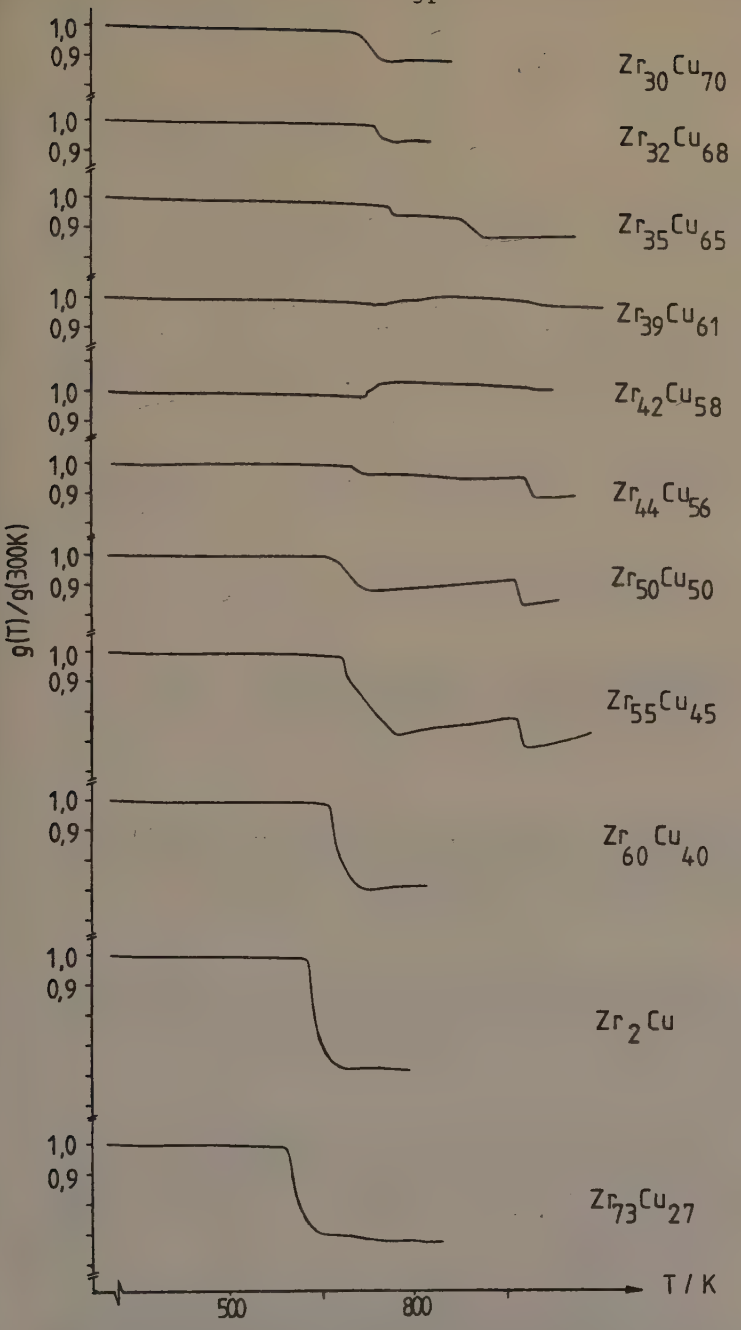


Abb. 32: Verlauf des relativen spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur für verschiedene Zusammensetzungen

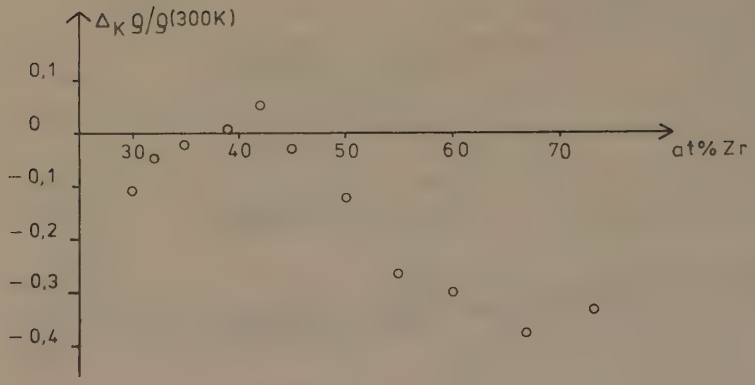


Abb. 33: Die Änderung des spezifischen Widerstands bei der Kristallisation als Funktion der Zusammensetzung

Die von Altounian et al[4] gefundenen Werte liegen etwa 50 μΩ cm unter den hier gemessenen. Eine eindeutige Erklärung für diese Diskrepanz kann ohne weiteres nicht gegeben werden.

Wie aus Abb. 32 ersichtlich, hat der Widerstand aller amorphen Proben einen negativen Temperaturkoeffizienten, wie er nach Mooij[40] bei den relativ hohen Absolutwerten von ρ(RT) zu erwarten ist.

Im allgemeinen nimmt der Widerstand bei der Kristallisation ab; eine Ausnahme bildet der Bereich um Zr_7Cu_{10}, in welchem der Widerstand ansteigt. Dies haben auch Altounian et al[4] und Mizoguchi et al[41] bereits festgestellt.

Abbildung 33 zeigt die Änderung des spezifischen Widerstands bei der Kristallisation als Funktion der Zusammensetzung. Der Widerstand ändert sich am stärksten für x = 66,7: Zr_2Cu kristallisiert in der $MoSi_2$-Struktur.

5.5 Korrektur des Phasendiagramms

Die vorausgehend dargestellten Ergebnisse sind mit dem aus der Literatur bekannten Phasendiagramm in Abb. 1 nicht durchweg verträglich. Und zwar:

1. Die Phase ZrCu ist nur oberhalb von etwa 700 °C = 973 K stabil. Sie kann außerdem keine hochschmelzende Verbindung sein, u. a. weil sie aus der Schmelze nicht abgeschreckt werden kann.

2. Im Bereich $33 < x < 38$ existiert wenigstens eine bisher nicht bekannte Phase.

3. Die Phase Zr_3Cu_8 ist erst oberhalb von 615 °C = 888 K stabil.

Deshalb wurde das Phasendiagramm im hier behandelten Bereich $21 \leq x \leq 66{,}7$ mit Differentialthermoanalyse überprüft. Das entsprechend korrigierte Phasendiagramm ist in Abb. 34 dargestellt.

Das Phasendiagramm in Abb. 34 ist mit allen Ergebnissen dieser Arbeit sowie mit hierzu relevanten Ergebnissen anderweitiger neuerer Untersuchungen[3,4] kompatibel.

Die Konzentrationen der beiden im Bereich $33 < x < 38$ neu hinzugekommenen Phasen können aufgrund der vorliegenden DTA-Daten mit keiner höheren Genauigkeit als ± 1 at% angegeben werden. Hiernach erscheinen die stöchiometrischen Zusammensetzungen $ZrCu_2$ und Zr_3Cu_5 wahrscheinlich; sie sind jedoch nicht nachgewiesen worden. Die Umwandlungstemperaturen im Bereich dieser Phasen liegen z. T. sehr dicht beieinander, derart, daß sich ihre Effekte in den DTA-Kurven in z. T. kaum trennbarer Weise überlagern. Deshalb kann aufgrund der vorliegenden DTA-Daten auch nicht ausgeschlossen werden, daß im Konzentrationsbereich $27 < x < 40$ und Temperaturbereich 1140 bis 1240 K noch weitere Phasen im Gleichgewicht existieren. Das Eutektikum in diesem Bereich liegt bei 38,2 ± 0,5 at%, wie schon früher angegeben[5].

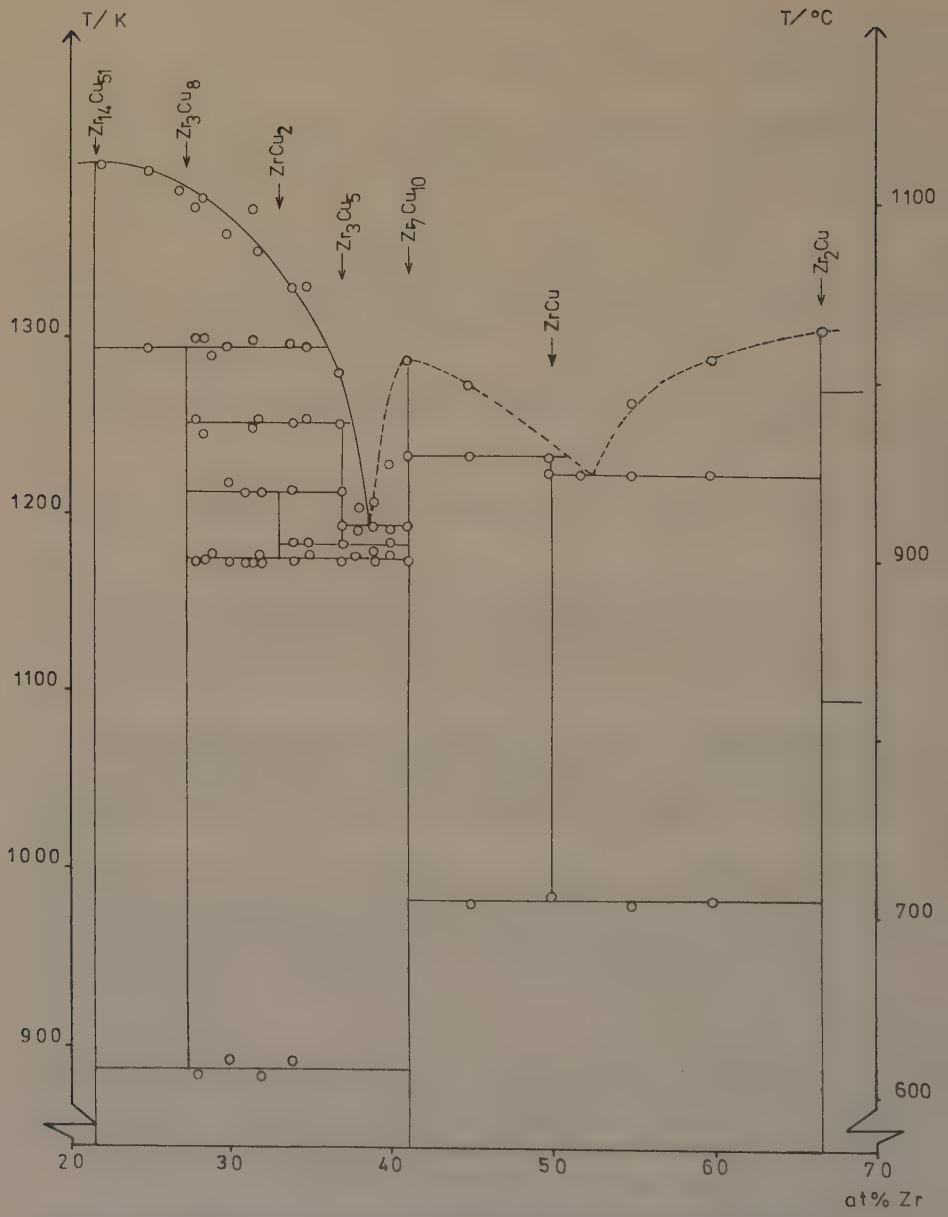


Abb. 34: Ausschnitt aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm Zirkon-Kupfer (nach DTA-Daten)

Die Phase Zr_3Cu_8 zerfällt unterhalb etwa 890 K eutektoid in $Zr_{14}Cu_{51}$ und Zr_7Cu_{10}. Das Eutektikum bei $x \approx 44$ in Abb. 1 steht im Widerspruch mit allen Ergebnissen dieser Arbeit in diesem Konzentrationsbereich. Ferner kann es als gesichert gelten, daß die Phase ZrCu peritektisch entsteht und unterhalb etwa 980 K eutektoid zerfällt in Zr_7Cu_{10} und Zr_2Cu. Dementsprechend ist das Phasendiagramm im Bereich $40 < x < 54$ korrigiert worden. Die Liquidustemperaturen in diesem Bereich konnten aus den DTA-Kurven nicht genau bestimmt werden. Ferner kann aufgrund der DTA-Daten nicht ausgeschlossen werden, daß im Konzentrationsbereich $700/17 < x < 50$ und bei Temperaturen zwischen der peritektischen Temperatur von ZrCu und etwa 1170 K noch weitere Phasen im Gleichgewicht existieren.

6. Diskussion der Ergebnisse

Aufgabe der Arbeit war es, im System Zirkon-Kupfer die von Khan, Kneller und Sostarich[2] für die Kristallisation schmelzabgeschreckter amorpher Legierungen aufgestellten Regeln zu überprüfen, nämlich:

1. Die Phase, die in einer amorphen Legierung mit steigender Temperatur zuerst kristallisiert, ist die gleiche wie die, die bei der Abkühlung dieser Legierung aus dem schmelzförmigen Zustand im Gleichgewicht primär kristallisiert. Bei Legierungen mit einer eutektischen Zusammensetzung erscheinen beide Primärphasen gleichzeitig.

2. Die relative Höhe der Kristallisationstemperatur T_K (relative Stabilität) einer amorphen Legierung ist umso größer, je kleiner die Temperaturdifferenz zwischen Liquidus- und Solidus-Temperatur $\Delta T_{LS} = T_L - T_S$ und je niedriger die Liquidus-Temperatur T_L bei dieser Legierungszusammensetzung sind.

Wie ein Vergleich der Abb. 30 mit dem korrigierten Phasendiagramm in Abb. 34 zeigt, ist die erste Regel ohne Ausnahme erfüllt. Eine Besonderheit wird bei der Legierung mit x = 35 beobachtet, die die höchste Kristallisationstemperatur $T_K \approx 750$ K hat. Hier erscheint gleichzeitig mit der Primärphase $Zr_{14}Cu_{51}$ die Phase Zr_7Cu_{10} (siehe Abb. 27 und Abb. 30). Dies ist bemerkenswert, weil die Phase Zr_7Cu_{10} im übrigen System bei Konzentrationen, bei denen das amorphe Material keine Keime dieser Phase von der Primärkristallisation her enthält, schon bei etwa 720 K kristallisiert. Es bedeutet offenbar, daß die erste Regel sogar dann gilt, wenn eine andere Phase als die primär kristallisierende Phase bei einer Temperatur Keime bilden kann, die niedriger ist als die Temperatur, bei der die vorhandenen Keime der Primärphase merklich wachsen können.

Die zweite Regel ist in der gegebenen Form nicht quantifizierbar. Sie macht lediglich eine qualitative Aussage über die Höhen der Kristallisationstemperaturen benachbarter Legierungen zueinander, z. B. derart, daß bei Zusammensetzungen, bei denen ΔT_{LS} klein wird, relative Maxima von T_K zu erwarten sind, oder, daß in einer Konzentrationsrichtung, in der ΔT_{LS} rasch zunimmt, T_K abnehmen muß. Ein Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit von T_K in Abb. 31 mit dem Phasendiagramm in Abb. 34 zeigt, daß diese qualitativen Aussagen im Konzentrationsbereich $x < 36$ und $54 \leq x < 67$ zutreffen. In den Bereichen $36 < x < 40$ sowie $49 < x < 54$ liegen die Konzentrationen der untersuchten Legierungen nicht dicht genug beieinander, um eine Aussage zu ermöglichen.

Es zeigt sich allerdings, daß T_K zusätzlich von konzentrationsabhängigen Eigenschaften, z. B. Diffusionskonstanten, abhängig sein muß, denn der Gesamtcharakter der Konzentrationsabhängigkeit von T_K in Abb. 31 kann aus der zweiten Regel nicht abgeleitet werden.

Literaturverzeichnis

(1) W. Klement, R. H. Willems, P. Duwez, Nature 187 (1960) 869
(2) Y. Khan, E. Kneller, M. Sostarich, Z. Metallkde. 72 (1981) 553
(3) K. H. J. Buschow, J. Appl. Phys. 52 (1981) 3319
(4) Z. Altounian, Tu Guo-hua, J. O. Ström-Olsen, J. Appl. Phys. 53 (1982) 4755
(5) M. Hansen, K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York, (1958)
(6) C. E. Lundin, D. J. McPherson, M. Hansen, Trans. Met. Soc. AIME 197 (1953) 273
(7) W. B. Pearson, "A Handbook of Lattice-Spacings and Structure of Metals and Alloys", Pergamon, London, (1967)
(8) W. G. Burgers, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932) 81
(9) G. B. Skinner, H. L. Johnston, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1383
(10) M. P. Usikov, V. A. Zilbershtein, Phys. Stat. Sol. (a) 19 (1973) 53
(11) Y. K. Vohra, Acta Met. 27 (1979) 1671
(12) P. Van Effenterre, G. Cizeron, C. R. Acad. Sc. Paris, Série C 269 (1969) 1614
(13) A. Couterne, G. Cizeron, P, Lacombe, J. Nucl. Mater. 27 (1968) 121
(14) N. Karlsson, J. Inst. Metals 79 (1951) 391
(15) R. N. Augustson, U. S. Atomic Energy Comm., Publ. AECD-3456 (und ISC-138) (1950)
(16) M. V. Nevitt, J. W. Downey, Trans. Met. Soc. AIME 224 (1962) 195
(17) G. Hillmann, W. Hofmann, Z. Metallkde. 56 (1965) 279
(18) M. Petrescu, Bul. Inst. politehnic "Gheorghe Gheorghiu-Dej", Bucuresti, seria Chimie - Metalurgie 39 (1977) 79
(19) M. E. Kirkpatrick, J. F. Smith, W. L. Larsen, Acta Cryst. 15 (1962) 894
(20) L. Bsenko, J. Less-Common Met. 40 (1975) 365

(21) J. L. Glimois, P. Forey, J. Feron, C. Becle, J. Less-Common Met. 78 (1981) 45
(22) L. Bsenko, Acta Cryst. B32 (1976) 2220
(23) T. E. Allibone, C. Sykes, J. Inst. Metals 39 (1928) 176
(24) E. Raub, M. Engel, Z. Metallkde. 39 (1948) 172
(25) A. J. Perry, W. Hugi, J. Inst. Metals 100 (1972) 378
(26) J.-P. Gabathuler, P. White, E. Parthé, Acta Cryst. B31 (1975) 608
(27) J. C. Jamieson, Science 140 (1963) 72
(28) B. Olinger, J. C. Jamieson, High Temperatures - High Pressures 5 (1973) 123
(29) E. Ryshkewitz, "Oxide Ceramics", Academic Press, New York, (1960)
(30) Y. Khan et al, Z. Metallkde. 72 (1981) 266
(31) Y. Khan, Programme "PIUS" und "ATAA", Programmbibliothek IWE, (1973), Fassung 1983, Ruhr-Universität Bochum
(32) W. Kaden, J. Nucl. Mater. 27 (1968) 225
(33) K. H. Matucha, P. Wincierz, J. Nucl. Mater. 100 (1981) 119
(34) Y. Khan, M. Sostarich, Z. Metallkde. 73 (1982) 706
(35) G. E. R. Schulze, "Metallphysik", Akademie-Verlag, Berlin, (1967)
(36) W. Vogel, "Struktur und Kristallisation der Gläser", VEB-Verlag, Leipzig, (1971)
(37) G. Schluckebier, B. Predel, Z. Metallkde. 72 (1981) 181
(38) R. G. Walmsley, Dissertation, Stanford University (1981); T. W. Barbee Jr., R. G. Walmsley, A. F. Marshall, D. L. Keith, D. A. Stevenson, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 132
(39) D. E. Polk, C. Dube, B. C. Giessen, Proc. 3rd Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals, Brighton (1978) Ed.: B. Cantor, The Metals Society, London (1978), S. 220 ff
(40) J. H. Mooij, Phys. Stat. Sol (a) 17 (1973) 521
(41) T. Mizoguchi, S. von Molnar, G. S. Cargill III, T. Kudo, N. Shiotani, H. Sekizawa, Proc. 2nd Int. Symp. on amorphous Magnetism, Ed.: R. A. Levy und R. Hasegawa, Plenum Press, New York (1977), S. 513
(42) E. M. Carvalho, I. R. Harris, J. Mat. Sci. 15 (1980) 1224

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Kneller.

Herrn Professor Dr. E. Kneller danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine freundliche Unterstützung bei deren Durchführung, insbesondere für die fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Dr. Y. Khan danke ich dafür, daß er mich in entscheidenden Momenten mit Rat und Tat unterstützte, und für seine Hilfe bei den Röntgenstrukturuntersuchungen.

Herrn W. Dieckmann möchte ich meinen Dank aussprechen für seine Hilfe bei den DTA-Messungen.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, die mir durch gute Zusammenarbeit diese Arbeit ermöglichten, sei hiermit herzlich gedankt.

Dem Zentralverband der Elektrotechnischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung.

LEBENSLAUF

Name:	Ursula Gorres
Geburtsdatum:	31. 1. 1954
Geburtsort:	Moers
Eltern:	Arnold Gorres, Kraftfahrzeugmechanikermeister und Helene Eva Liesa Gorres geb. Just

Bildungsgang:

1960 bis 1964:	Besuch der ev. Volksschule Baerl
1964 bis 1972:	Besuch des Städtischen Mädchengymnasiums Moers
Mai 1972:	Abitur
1972 bis 1979:	Studium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum (RUB)
Juli 1979:	Diplom
September 1979 bis November 1979:	Verwalterin der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, RUB
Ab Dezember 1979:	Wissenschaftliche Assistentin am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, RUB

DER DRUCKER · (Alte) Buscheystraße 138 · 4630 Bochum 1 · Telefon (0234) 70 41 16